

Neue Hybridmaterialien durch stöchiometrische Funktionalisierung von Nanopartikeln

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Christian Krüger

aus

Rheinfelden/Baden

Marburg/Lahn 2008

Vom Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 21.12.2007
angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. A. Greiner
Zweitgutachter: Prof. Dr. J. H. Wendorff
Tag der mündlichen Prüfung: 16.01.2008

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	6
3	Theoretischer Hintergrund	7
3.1	Synthese und Anwendung von Nanopartikeln	7
3.1.1	TiO ₂ - und SiO ₂ -Nanopartikel	10
3.1.2	Goldnanopartikel	12
3.2	Funktionalisierung von Goldnanopartikeln	17
3.2.1	Stöchiometrische Funktionalisierung	20
3.3	Oberflächenpolymerisation von Nanopartikeln	30
3.4	Dendrimere	38
3.4.1	Dendrimer-Goldnanopartikel-Konjugate	45
4	Ergebnisse und Diskussion	50
4.1	Darstellung der Nanopartikel	50
4.1.1	Synthese der Goldnanopartikel	50
4.1.2	Synthese der TiO ₂ -Nanopartikel	54
4.1.3	Synthese von 1,2-Bis(4-vinylphenyl)disulfid	59
4.2	Oberflächenpolymerisation	66
4.2.1	Oberflächenpolymerisation von Goldnanopartikeln	66
4.2.2	Oberflächenpolymerisation von TiO ₂ -Nanopartikeln	73
4.3	Goldnanopartikel-Polyallylamin-Copolymere	76
4.4	ATRP von MEMO und Polymer-TiO ₂ -Nanopartikel-Konjugate	80
4.5	Dendrone	83
4.5.1	Dendronsynthese	83
4.5.2	Synthese von 4-(<i>tert</i> -Butylthio)benzylbromid	88
4.5.3	Dendron-Goldnanopartikel-Hybridmaterialien	91
5	Zusammenfassung	97
6	Ausblick	99
7	Experimenteller Teil	101
7.1	Verwendete Reagenzien und Chemikalien	101

7.2	Darstellung der Nanopartikel	105
7.2.1	Synthese von Goldnanopartikeln	105
7.2.1.1	Synthese 4-Vinylthiophenol-stabilisierter Goldnanopartikel	105
7.2.1.2	Synthese Dodecanthiol-stabilisierter Goldnanopartikel	106
7.2.1.3	Synthese Dimethylaminopyridin-stabilisierter Goldnanopartikel	108
7.2.1.4	Synthese von Tetrachlorgoldsäure-Trihydrat	109
7.2.1.5	Herstellung von Dragendorff-Reagenz	110
7.2.2	Synthese von TiO ₂ -Nanopartikeln	110
7.3	stöchiometrische Funktionalisierung von Goldnanopartikeln	113
7.3.1	Oberflächenpolymerisation von Goldnanopartikeln	113
7.3.2	Dimerisierung monofunktionalisierter Goldnanopartikel	114
7.3.3	Polyallylamin/Goldnanopartikel Copolymere	114
7.3.3.1	Copolymer mit Polyallylamin (M _w = 15 000)	114
7.3.3.2	Copolymer mit Polyallylamin (M _w =70 000)	115
7.4	Stöchiometrische Funktionalisierung von TiO ₂ -Nanopartikeln	116
7.4.1	Oberflächenpolymerisation von TiO ₂ -Nanopartikeln	116
7.4.2	TiO ₂ -MEMO-Homopolymer-Konjugate	118
7.4.3	ATRP von MEMO mit 2-Bromisobuttersäureethylester	118
7.4.4	ATRP von MEMO mit 9-Brommethylantracen	120
7.4.5	Synthese von 9-Brommethylantracen	121
7.5	Synthese von 4-Vinylthiophenol	123
7.5.1	Synthese von 4-(<i>tert</i> -Butylthio)brombenzol	123
7.5.2	Synthese von 4-(<i>tert</i> -Butylthio)styrol	124
7.5.3	Synthese von S-4-Vinylphenylthioacetat	126
7.5.4	Synthese von 1,2-Bis(4-vinylphenyl)disulfid	128
7.5.5	Alternative Darstellung von 4-(<i>tert</i> -Butylthio)styrol	129
7.6	Darstellung der Dendrone	131
7.6.1	Syntheseroute A von 4-(<i>tert</i> -Butylthio)benzylbromid	131
7.6.1.1	Synthese von 4-Mercaptobenzoessäuremethylester	131
7.6.1.2	Synthese von 4-(<i>tert</i> -Butylthio)benzoessäuremethylester	132
7.6.1.3	Synthese von 4-(<i>tert</i> -Butyl)benzylalkohol	134
7.6.1.4	Synthese von 4-(<i>tert</i> -Butylthio)benzylbromid	135
7.6.2	Syntheseroute B von 4-(<i>tert</i> -Butylthio)benzylbromid	137
7.6.2.1	Synthese von 4-(<i>tert</i> -Butylthio)benzaldehyd	137

7.6.2.2	Synthese von 4-(tert-Butylthio)benzylalkohol	139
7.6.3	Darstellung der Dendrone	140
7.6.3.1	Synthese von D1-OH	140
7.6.3.2	Synthese von D1-Cl	142
7.6.3.3	Synthese von D2-OH	144
7.6.3.4	Synthese von D2-Cl	146
7.6.3.5	Synthese von D3-OH	148
7.7	Dendron-Goldnanopartikel-Konjugate	151
7.7.1	Entschützungsreaktion D1-OH mit TFA/Hg(II)-acetat	151
7.7.2	Entschützungsreaktion D1-OH mit Naphthylsodium	152
7.7.3	Platzaustauschreaktion	153
7.7.4	Synthese D1-OH stabilisierter Goldnanopartikel	154
7.8	Charakterisierungsmethoden	155
7.8.1	FT-Infrarotspektroskopie	155
7.8.2	Dünnschichtchromatographie	155
7.8.3	Gaschromatographie-Massenspektroskopie (GC-MS)	155
7.8.4	Kernresonanzspektroskopie (NMR)	155
7.8.5	Massenspektroskopie	156
7.8.6	Elementaranalyse	156
7.8.7	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	156
7.8.8	Gelpermeationschromatographie (GPC)	157
7.8.9	Differential Scanning Calometry (DSC)	157
7.8.10	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	157
7.8.11	Dynamische Lichtstreuung	157
7.8.12	Röntgenweitwinkeldiffraktometrie (XRD)	158
7.8.13	Fluss-Feld-Fraktionierung (FFF)	158
7.8.14	Schmelzpunkt	158
7.8.15	Digitales Lichtmikroskop	158
8	Literaturverzeichnis	159
9	Danksagung	171

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ArC	aromatischer Kohlenstoff
AlCl ₃	Aluminiumtrichlorid
ArH	aromatischer Wasserstoff
ATP	Adenosintriphosphat
ATR	engl. attenuated total reflection
ATRP	Atomic transfer radical polymerization
ber.	berechnet
bzw	<i>beziehungsweise</i>
CBr ₄	Tetrabrommethan
CCl ₄	Tetrachlormethan
CDCl ₃	Chloroform-d ₁
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
Cu(I)Br	Kupfer(I)-bromid
D	Polydispersität
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DLS	engl. dynamic light scattering
d. Th.	der Theorie
DMAC	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EI	Elektronenstoßionisation (MS)
engl.	englisch
Et ₂ O	Diethylether

EtOAc	Ethylacetat
FeCl ₃	Eisen(III)-chlorid
Fmoc	Fluorenylmethyloxycarbonyl
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
GPC	Gelpermeationschromatographie
HBF ₄	Tetrafluoroborsäure
h	Stunde
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
IR	Infrarotspektroskopie
³ J	Kopplungskonstante über drei Bindungen im ¹ H-NMR
⁴ J	Kopplungskonstante über vier Bindungen im ¹ H-NMR
Kp	Siedepunkt
LiAlH ₄	Lithiumaluminiumhydrid
m	mittlere Intensität (IR)
m	Multiplett
M ⁺	Molekülion (MS)
MALDI-TOF	engl. matrix assisted laser deposition term of flight
MEMO	3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat
MeOH	Methanol
MgSO ₄	Magnesiumsulfat
MHz	Megahertz
M _n	Zahlenmittel des Molekulargewichtes
MS	Massenspektroskopie
M _w	Gewichtsmittel des Molekulargewichtes
Na ₂ SO ₃	Natriumsulfit
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat

NMR	engl. nuclear magnetic resonance
PAMAM	Polyamidoamin
Ph ₃ P	Triphenylphosphin
Ph ₃ PO	Triphenylphosphinoxid
PMDETA	Pentamethylen-diethylentriamin
ppm	parts per million
PS	Polystyrol
R _f	Retentionsfaktor (DC)
rpm	Umdrehungen pro Minute
s	Singulett
SEM	engl. scanning electron microscope
TEM	engl. transmission electron microscope
<i>tert.</i>	tertiär
TFA	Trifluoressigsäure
TGA	thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TiO ₂	Titandioxid
TOABr	Tetra- <i>n</i> -octylammoniumbromid
δ	chemische Verschiebung (NMR)
ν	Wellenzahl (IR)
UV-Vis	engl. ultraviolet-visible
w	schwache Intensität (IR)
XPS	engl. x-ray photoelectron spectroscopy
z. B.	zum Beispiel

1 Einleitung

Die Nanotechnologie ist die große Querschnittstechnologie des 21. Jahrhunderts. Ihre Anwendungsbereiche reichen von Computern mit bisher unvorstellbarer Leistungsfähigkeit bis hin zu neuen Krebstherapien.

Die Vorsilbe „Nano“ leitet sich von dem griechischen Wort „Nanos“ Zwerg oder zwerghaft ab und wird zur Fraktionierung physikalischer Maßeinheiten verwendet.^[1] Dabei gibt die Vorsilbe „Nano“ immer einen milliardstel Teil an. Die Fraktionierung der physikalischen Längenskala kann zu einer groben Beschreibung des Begriffes Nanotechnologie verwendet werden. Nanotechnologie kann in dieser Hinsicht als das Design, die Charakterisierung, Produktion und Anwendung von Strukturen, Vorrichtungen und Systemen im Nanometerbereich verstanden werden.^[2] Anders als in der makroskopischen Welt sind in der Nanotechnologie die funktionalen Eigenschaften eines Materials oder sogar eines kompletten Bausteins bei hinreichend kleinen Ausdehnungen von den Abmessungen selbst abhängig. Beispielsweise sind Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Härte oder die Farbe bei Nanopartikeln vom Partikeldurchmesser abhängig. Durch diese Abhängigkeit können Limitationen in der makroskopischen Welt durch Nanomaterialien teilweise umgangen werden. Während in der makroskopischen Welt die Gesetze der klassischen Physik gelten, unterliegen Objekte im atomaren Bereich der Quantenphysik. Zwischen diesen beiden Bereichen liegt das Gebiet der Nanotechnologie von 5-100 nm, in dem sich interessante neuartige Phänomene beobachten lassen. Diese treten aber nicht schlagartig bei Unterschreiten einer gewissen Größe auf, sondern überlagern sich erst einmal mit den klassischen makroskopischen Eigenschaften. Das bekannteste Beispiel, das aber aufgrund der Größe der Strukturen kein alleiniger nanotechnologischer Effekt darstellt, ist der Selbstreinigungseffekt der Blätter der Lotuspflanze.^[3] Durch eine spezielle Oberflächenstrukturierung mit entsprechenden Materialien perlt der Schmutz einfach ab, oder wird beim nächsten Regen heruntergespült. Ein anderes Beispiel sind im Tageslicht unsichtbare Nanofasern.^[4] So gibt das Abbé-Limit vor, dass eine lichtmikroskopische Auflösung eines Objektes kleiner als etwa die halbe Wellenlänge des für die Abbildung verwendeten Lichtes - also kleiner als 200 bis 300 nm - nicht möglich ist.^[5] Deshalb können zum Beispiel leitfähige Nanodrähte in transparente Materialien eingearbeitet werden, ohne dass diese sichtbar wären.

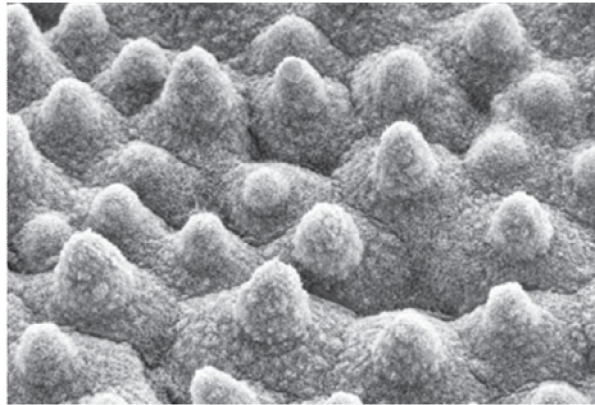


Abb. 1: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberflächenstruktur der Lotuspflanze^[3]

Die besonderen Phänomene oder Eigenschaften von Materialien im Nanometerbereich lassen sich hauptsächlich auf zwei Ursachen zurückführen, nämlich die außerordentlich große Zunahme der Oberfläche bezogen auf das Volumen und besondere Quanteneffekte. So kann bereits 1 g eines Materials, das normalerweise eine Oberfläche von einigen cm^2 besitzt, durch entsprechende Nanostrukturierung eine Oberfläche in der Größe eines Fußballfeldes aufweisen. Es ist klar, dass eine solche Steigerung der Oberfläche große Konsequenzen beispielsweise in der Katalyse chemischer Prozesse oder der Leistung von Filtrationsprozessen nach sich zieht. Ein weiteres interessantes Beispiel ist die Erniedrigung des Schmelzpunktes von Metallpartikeln im Nanometerbereich, die auf den wachsenden Beitrag der Oberflächenenergie zur Gesamtenergie mit sinkendem Durchmesser zurückzuführen ist.^{[6][7]} So können Goldnanopartikel einen Schmelzpunkt aufweisen, der um einige hundert Grad tiefer liegt als der Schmelzpunkt von elementarem Gold. Während der beschriebene Effekt der Schmelzpunktdepression auf der Basis der klassischen Physik verstanden werden kann, gelingt dies für andere Eigenschaften in der Nanotechnologie nicht.

Bei diesen Materialeigenschaften beginnen Quanteneffekte zu dominieren. So wird die Emissionsfarbe von Nanopartikeln auf der Basis von Halbleitern, sogenannten Quanten-Dots durch deren Größe bestimmt.^[8] Räumliche Einschränkungen der Strukturen führen in diesem Beispiel für die Ladungsträger und Anregungszustände zu diskreten Energieniveaus anstatt zu Energiebändern wie im Bulkzustand des Halbleiters. Da die genaue Lage der Energieniveaus von der Partikelgröße abhängt, sind damit auch die Wellenlängen der Emissionsspektren über die Größe einstellbar. Eine weitere Konsequenz für Materialien im Nanometerbereich ist, dass sie ähnliche Abmessungen wie viele

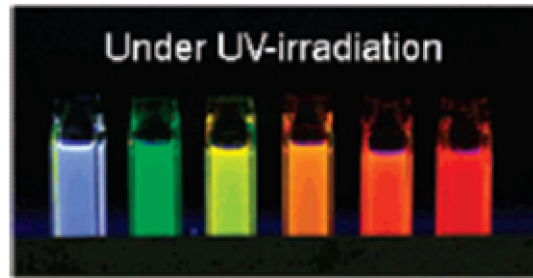


Abb. 2: Emissionsfarben von CdSe-Nanopartikeln verschiedener Größen unter UV-Bestrahlung^[9]

biologische Objekte besitzen. So weisen Hepatitis-B-Viren eine Größe von 42 nm^[10] und Influenza-Viren von 120 nm auf.^[10] Deshalb stößt die Nutzung von synthetischen Nanosystemen in biologischen Systemen auf ein großes Interesse. Dies ist beispielsweise im Bereich der medizinischen Therapeutik evident, wo daran gearbeitet wird, Wirkstoffe mithilfe nanoskaliger Transporter gezielt zu bestimmten Orten im Körper zu transportieren oder Nanomaterialien im Tissue Engineering als Matrix für die Nachzüchtung von beschädigtem Gewebe zu nutzen. Derartige Nanosysteme eröffnen verstärkt die Möglichkeit, biologische Strategien zur Lösung technischer Probleme einzusetzen, was mit dem Begriff Bionik oder Biomimethik bezeichnet wird.

Weitere Konsequenzen treten auf, wenn Materialien in Nanokäfige (engl. confinements) eingebracht werden. Aufgrund der Wechselwirkung der Materialmoleküle mit Molekülen oder Atomen der Wände des Nanokäfigs kommt es zu veränderten chemischen Reaktionen oder verändertem Fließverhalten. Dies führt im Fall der Ammoniaksynthese aus Stickstoff und Wasserstoff zu Veränderungen in der Thermodynamik der Reaktion^[11] und kann im günstigsten Fall zu einer Verbesserung der Reaktion im Vergleich zu makroskopischen Reaktoren genutzt werden.

An diesen Beispielen wird deutlich, dass nanostrukturierte Materialien Eigenschaften aufweisen, die sich nicht mit herkömmlichen Werkstofftechnologien erreichen lassen. Zum Aufbau neuer nanostrukturierter Materialien können dabei grundsätzlich zwei Wege eingeschlagen werden: Zum einen können in Top-Down-Ansätzen makroskopische Strukturen durch Miniaturisierung und die entsprechenden Verarbeitungstechniken sukzessive in immer kleinere Dimensionen zerlegt werden.

Zum anderen können in Bottom-Up-Ansätzen kleinere Nanobjekte wie Nanopartikel oder Moleküle zu größeren funktionalen Strukturen verknüpft werden. Während in den letzten Jahrzehnten im technischen Bereich Top-Down-Ansätze dominierten, gelangen diese mit zunehmender Miniaturisierung an die Grenzen ihrer Realisierbarkeit. Verantwortlich dafür

ist und unter anderem, dass die verwendeten technischen Geräte und Bearbeitungsmethoden selbst gewisse physikalische Dimensionen aufweisen. So werden mikroelektronische Bauelemente in der Regel mittels lithographischer Techniken hergestellt. Damit ist klar, dass die erreichbare Strukturgröße durch die Wellenlänge des verwendeten Lichtes beschränkt wird. So bedeutet ein Übergang vom Mikro- in den Nanometerbereich einen Wechsel vom ultravioletten (UV) hin zum extrem-ultravioletten Licht (EUV). Für das EUV-Licht existierten zunächst aber gar keine entsprechenden Lichtquellen und Materialien für den optischen Projektionsprozess, was hohe technische und ökonomische Hürden für die Fertigung von mikroelektronischen Bauelementen im Nanometerbereich darstellte und darstellt. Und selbst wenn es gelingt, Geräte mit immer kleineren physikalischen Dimensionen zu bauen, wird man irgendwann den Limes des Downscalings erreichen, der durch die Naturgesetze bedingt ist. So werden die Werkzeuge selbst bei einer gewissen Größe nanotechnologische Oberflächeneffekte und quantenphysikalisches Verhalten zeigen. Damit wird sowohl das Werkstück als auch das Werkzeug einen Paradigmenwechsel im Hinblick auf Funktionsprinzipien und Designkriterien nötig machen.

Aufgrund der genannten Grenzen der Top-Down-Ansätze kommt der Entwicklung von funktionalen Nanostrukturen mittels Bottom-Up-Ansätzen ein großer Stellenwert in der gegenwärtigen Nanotechnologieforschung zu. Dabei stößt man allerdings auf das Problem, dass es kaum allgemeingültige Strategien gibt, Nanoobjekte gezielt zu funktionalen Struktureinheiten zu verknüpfen. Zwar ist es heute möglich, selbst einzelne Atome mit dem Rastertunnelmikroskop (STM) zu verschieben, um so beispielsweise den in Abb. 3 aus Xenon Atomen auf einer Nickeloberfläche gebildeten Schriftzug der Firma IBM zu generieren.^[12]

Dennoch ist zweifelhaft, ob der von dem Visionär Eric Drexler 1990 vorgeschlagene molekulare Assembler,^[13] mit dem eine Struktur Atom für Atom aufgebaut werden kann, mittelfristig realisierbar sein dürfte. Deshalb wird versucht, Bottom-Up-Ansätze mit den in der Natur ablaufenden Selbstorganisationsprozessen zu verknüpfen. Aus der Biologie ist bekannt, dass sich auf diesem Weg selbst die komplexesten Funktionseinheiten ausbilden können. Unter optimalen Prozessbedingungen besteht dann tatsächlich eine gewisse Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung gewünschter Strukturen. Allerdings sind diese Wahrscheinlichkeiten oft nur sehr gering, so dass an eine (Massen)produktion nicht zu denken ist. Darum ist die gezielte und kontrollierte chemische Verknüpfung von Nanobausteinen zu größeren Einheiten nach wie vor wünschenswert. Als Nanobausteine kommen dabei neben Molekülen vor allem Nanopartikel in Betracht, deren gezielte che-

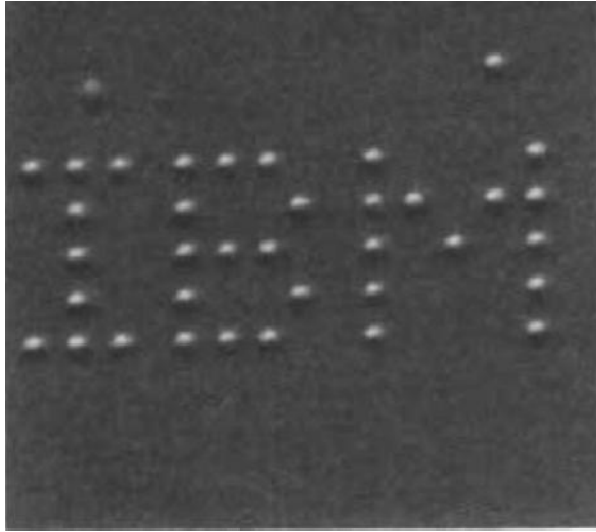


Abb. 3: Durch Verschiebung von Xenonatomen mit dem Rastertunnelmikroskop generierter Schriftzug^[12]

mische Verknüpfung zu Ketten und Arrays in jüngster Zeit zwei Forschungsgruppen gelang.^{[14][15]}

2 Zielsetzung

In den letzten Jahren wurden eine Vielzahl von neuen Methoden zur Präparation und Funktionalisierung von Nanomaterialien wie Nanopartikeln,^[16] Nanofasern^[17] und Nanoröhren^[18] entwickelt. Trotz dieser Fortschritte ist die kontrollierte Funktionalisierung dieser Materialien eine Herausforderung geblieben. Eine stöchiometrische Ausrüstung auf der Oberfläche von Nanomaterialien würde völlig neue Perspektiven in der Materialsynthese, den Anwendungsmöglichkeiten und der Erzeugung neuer Materialeigenschaften eröffnen.

In der vorliegenden Arbeit werden vor diesem Hintergrund neue Methoden zur kontrollierten Funktionalisierung von Nanopartikeln, insbesondere die Einführung einer gezielten Monofunktionalisierung aufgezeigt. Dabei ist das Ziel, sowohl metallische Goldnanopartikel als auch nichtmetallische Nanopartikel auf der Basis von Metalloxiden stöchiometrisch zu funktionalisieren. Grundsätzlich sollen die verwendeten Methoden eine möglichst breite Einführung unterschiedlicher Funktionalitäten gestatten.

Im zweiten Teil der Arbeit werden die stöchiometrisch funktionalisierten Nanopartikel zur Synthese neuer Hybridmaterialien mit niedermolekularen Linkermolekülen, Polymeren oder Oligomeren genutzt. Durch Variation der verwendeten Linker sollen die Architektur und Struktur der Nanomaterialien gezielt einstellbar und veränderbar sein. Mit diesem Ziel verbunden ist die Herstellung von Metallnanopartikel-Dendron-Konjugaten. Dazu wird eine Synthese von Arylbenzyletherdendronen mit peripheren Thiofunktionalitäten beschrieben. Die Thiofunktionalitäten sollen hierbei die Bindung an die Oberfläche von Metallnanopartikeln ermöglichen.

3 Theoretischer Hintergrund

3.1 Synthese und Anwendung von Nanopartikeln

Die Tatsache, dass kleinste Partikel eines Materiales Eigenschaften besitzen, die deutlich von dessen makroskopischen Eigenschaften abweichen, ist zumindest im empirischen Sinne schon sehr lange bekannt. So benutzten bereits die Römer im 5. Jahrhundert Goldnanopartikel um Glas anzufärben.^[19] Im 20. Jahrhundert kamen dann weitere Nanopartikel auf der Basis von Halbleitern, Metalloxiden, kohlenstoffhaltige Partikel in Form von Rußen oder polymeren Nanopartikeln hinzu. Grob können Nanopartikel in folgende Gruppen untergliedert werden:

- kohlenstoffhaltige Nanopartikel (Ruße,^[20] Fullerene,^[21] Carbon Nanotubes^[22])
- Metalloxidnanopartikel (TiO_2 ,^[23] SiO_2 ,^[24] Al_2O_3 ,^[25] Fe_2O_3 ,^[26] ZnO ^[27])
- Metallnanopartikel (Au ,^[28] Ag ,^[29] Cu ,^[30] Pd ,^[31] Rh ,^[32] Co ,^[33] Ni ^[34])
- Halbleiternanopartikel (Si ,^[35] CdSe ,^[36] CdS ^[36])
- Polymernanopartikel^[37]

Auf die in der Arbeit verwendeten Metalloxidnanopartikel in Form von TiO_2 und die Goldnanopartikel soll später näher eingegangen werden.

Grundsätzlich können Nanopartikel auf physikalischem oder auf chemischem Wege erhalten werden. Bei der physikalischen Methode werden größere Partikel oder Aggregate mechanisch zerkleinert. Hierbei liegen die Partikelgrößen aber über 10 nm, und die Partikel zeigen eine große Dispersität und die Reproduzierbarkeit ist äußerst gering. Deshalb werden die meisten Nanopartikel nicht durch Zerkleinern größerer Materie gewonnen, sondern durch Bottom-Up-Prozesse aus kleineren Precursoren. Dabei haben sich in den letzten Jahren fünf wichtige Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln etabliert: Lithographie, nasschemische Herstellung in Lösung (z. B. durch Reduktion von Metallsalzen oder dem Sol-Gel-Verfahren), Herstellung im Plasma, Herstellung durch selbstorganisiertes Wachstum auf Oberflächen, Synthese durch gezielte Nukleation von Molekülen aus der Gasphase (Aerosolprozesse).

Für viele Anwendungen von Nanopartikeln ist eine genau definierte und enge Partikelgrößenverteilung erforderlich. Dabei ergeben nasschemische Verfahren in Lösung und Verfahren, die auf dem Prinzip der Selbstorganisation basieren, oft das

beste Ergebnis. Diese waren oder sind großtechnisch aber nur schwer durchführbar, so dass an Verfahren wie der Übertragbarkeit des Sol-Gel-Prozesses in den technischen Maßstab derzeit intensiv gearbeitet wird.

Grundsätzlich besitzen alle Nanopartikel mehr oder weniger stark die Tendenz, zu aggregieren, um auf diese Weise die extrem große Oberfläche, die mit einer entsprechenden Oberflächenenergie verbunden ist, zu verringern. Die Stabilität der Nanopartikel gegen Aggregation lässt sich deshalb erheblich vergrößern, wenn die reaktive Nanopartikeloberfläche mit Liganden bedeckt wird. Kondensiert man zum Beispiel hydrophobe Alkylsilane oder Alkylsiloxane mit den freien Siloxylfunktionalitäten auf die Oberfläche von Silikatnanopartikeln, können keine Kondensationsreaktionen mehr zwischen unterschiedlichen Silikatnanopartikeln ablaufen. Die meisten Nanopartikel wären deshalb ohne eine organische Schutzhülle, die aus niedermolekularen Liganden aber auch aus Oligomeren und Polymeren bestehen kann, nicht stabil. Ein noch effektiverer Schutz gegen Aggregation wird durch elektrostatische Abstoßung der Nanopartikel untereinander erreicht. Dazu können geladene Liganden eingesetzt werden, oftmals bewirken aber auch schon Spuren von geladenen Tensiden mit einer gewissen Affinität für die Nanopartikeloberflächen eine merkliche Steigerung der Stabilität von Nanopartikeln. Die technisch wichtigsten Nanopartikel sind Metalloxidnanopartikel auf der Basis von TiO_2 und SiO_2 und die unter dem Begriff Carbon Black zusammengefassten Ruße. Metallnanopartikel, allen voran Goldnanopartikel, spielen zwar in der Forschung eine große Rolle, sind aber momentan in der Technik noch eher unbedeutend. Eine Ausnahme bilden hierbei Silbernanopartikel, die aufgrund ihrer antibakteriellen Wirkung weite Verbreitung in Textilien, Schuhsprays oder Kunststoffen gefunden haben. Grundsätzlich können Metallnanopartikel aus allen Metallen gebildet werden, die stabilsten Nanopartikel werden aber aus edlen Metallen mit einem möglichst großen positiven Standard-Reduktionspotential gebildet. Grund hierfür ist die hohe Reaktivität von unedlen Metallen gegenüber Sauerstoff. So können sich schon frische Späne aus dem unedlen Metall Aluminium an der Luft spontan entzünden, so dass ungeschützte Aluminiumnanopartikel mit einem gesteigerten Oberflächen- zu Volumenverhältnis praktisch sofort an der Luft zu Aluminiumoxid abreagieren würden. Bei edlem Goldmetall mit einem Standard-Reduktionspotential von $1.69 \text{ V}^{[38]}$ besteht eine derartige Gefahr nicht mehr. Aus den Bereichen der Halbmetalle sind eine ganze Reihe von Nanopartikeln aus halbleitenden Materialien wie zum Beispiel CdSe bekannt, die eine starke Fluoreszenz zeigen. Für derartige Nanopartikel werden in

Zukunft Anwendungen im Bereich der Optik sowie im Bau von neuen Sensoren im Nanometerbereich erwartet.

Die zweite technisch häufig eingesetzte Nanopartikelklasse neben den Metalloxidpartikeln sind die unter dem Begriff Carbon Blacks zusammengefassten Industrieruße. Sie werden nach dem Furnace-Verfahren durch unvollständige Verbrennung von Erdgas oder Öl erzeugt.^[20] Dabei werden in die primären Gas- oder Ölfammen aromatenreiche kohle- oder erdölstämmige Rußöle eingeblasen, die zur Bildung der Ruße führen.

Die Ruße bestehen zunächst aus Primärpartikeln in der Größenordnung von 10-300 nm, die sich aber sofort zu kettenförmigen Primäraggregaten zusammenlagern, so dass es sich nicht mehr um wirkliche Nanopartikel handelt. Nach röntgenographischen Untersuchungen bestehen Carbon Blacks aus grob aufeinandergestapelten Graphit- tafeln, bei denen die einzelnen Schichten eine zufällige Anordnung zueinander einnehmen.^{[39][40]}

Die großindustrielle Verwendung von Carbon Blacks begann im 1. Weltkrieg, als große Mengen an Reifen benötigt wurden, denen zur Verstärkung Carbon Blacks beigegeben wurden. Durch Rußzugabe in Gummi ließ sich die Festigkeit und Abrasionsresistenz des Gummis wirksam verstärken. Hervorgerufen wird diese Eigenschaft durch die im Gummi gebildeten Perkulationsnetzwerke der Rußpartikel, die sich fest an die Gummimatrix anbinden.^[41] Auch heute noch ist die Gummiindustrie einer der Hauptabnehmer für Carbon Blacks. Weitere Anwendungen finden sich als Leitruß in Kunststoffen zur Erzeugung antistatischer Eigenschaften oder als Pigment in Tinten als Druckerschwärze. In den letzten drei Jahrzehnten wurden mit den 1985 entdeckten sphärischen Fullerenen^[21] und den 1978 von Endo et al.^[42] und 1991 von Iijima^[22] entdeckten Carbon Nanotubes echte neue nanopartikuläre Kohlenstoffmaterialien eingeführt. Fullerene sind dabei neben Diamant und Graphit die dritte Elementmodifikation des Kohlenstoffs und bilden sphärische Moleküle hoher Symmetrie aus Kohlenstoffatomen wie zum Beispiel das bekannte C₆₀-Molekül. Eine spezielle Form der Fullerene stellen die Carbon Nanotubes dar, die im Gegensatz zu den sphärischen Fullerenformen aus zylindrischen Röhren mit einem Durchmesser im Nanometerbereich und Längen bis in den Millimeterbereich bestehen. Sie besitzen eine größere Härte als Stahl, besitzen einzigartige elektrische Eigenschaften und sind gute Wärmeleiter. Mit der Kommerzialisierung der Carbon Nanotubes durch die Firma Bayer wird eine breite Anwendung der Carbon Nanotubes erwartet.^[43]

Die letzte Klasse von kohlenstoffhaltigen Nanopartikeln stellen jene aus Polymeren dar,

an denen insbesondere im pharmazeutischen Bereich geforscht wird.^[44] Neben den Abschnitt 3.4 diskutierten Dendrimeren können polymere Nanopartikel durch Miniemulsionspolymerisationen,^[45] durch Nanopräzipitationsmethoden^[41] oder durch Verdampfen des Lösungsmittels gelöster Polymere^[46] (englisch: solvent displacement) erzeugt werden.

3.1.1 TiO₂- und SiO₂-Nanopartikel

Die technisch wichtigsten Vertreter von Metalloxidnanopartikeln sind die unter dem Handelsnamen Aerosil® vertriebenen pyrogenen Kieselsäuren, die in der Knallgasflamme durch Flammpyrolyse von SiCl₄ erzeugt werden.^[47] Dabei entstehen amorphe Siliciumdioxidnanopartikel mit einem Primärpartikeldurchmesser zwischen 7 und 40 nm. In flüssigen Medien bauen Aerosile sehr häufig über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierte Perkulationsnetzwerke auf, die einen verdickenden Effekt in Lacken, Salben oder auch Nahrungsmitteln ausüben. Deshalb finden sich Aerosilpartikel schon seit Jahrzehnten als rheologische Verarbeitungshilfe in allen möglichen Alltagsprodukten wie Zahnpasta, Dichtungsmasse oder Kosmetika wieder. Der neuste Anwendungsbereich für Aerosile sind Gummireifen, in denen die SiO₂-Perkulationsnetzwerke für günstige mechanische Eigenschaften sorgen und die bisher verwendeten Ruße ergänzen oder verdrängen.^[48] Durch Versintern von Silikatnanopartikeln bei entsprechend hohen Temperaturen lassen sich außerdem Hochleistungskeramiken erzeugen.^[49] Neben den pyrogenen Kieselsäuren werden die vielfach eingesetzten Kieselgele, die aus vernetzten Silikatpartikeln bestehen, auf nasschemischem Wege durch saure Fällung von Wasserglas, dem Natriumsalz der Orthokieselsäure Si(OH)₄, erhalten.^{[50][51]} Durch Alkanisieren der durch Behandlung mit Kationenaustauschern aus Natriumsilikat-Lösungen erhaltenen Kieselsole und anschließendem Erwärmen lassen sich im industriellen Maßstab stabile Dispersionen von Silikatpartikeln erhalten, die je nach Prozessbedingungen bis in den Nanometerbereich reichen.^[47] Auf diese Weise erhaltene Partikel werden durch einen geringen Anteil an deprotonierten Si-OH Gruppen als geladene anionische Teilchen stabilisiert.^[47] Allerdings ist es nur begrenzt möglich, die breite Größenverteilung der Nanopartikel zu kontrollieren. Dies gelingt erst durch Sol-Gel-Verfahren, bei denen einen Precursor, meist ein Orthoester des Typs Si(OR)₄ in

einer kontrollierten Hydrolyse und Kondensationsreaktion in zumeist alkoholischer Dispersion in Nanopartikel umgewandelt wird. Der bekannteste Prozess, der auf diese Weise zu monodispersen Silikatnanopartikeln führt, ist ein 1968 von Stöber publiziertes und unter seinem Namen bekannt gewordenes Sol-Gel-Verfahren von Orthosilikaten mit Ammoniakwasser in alkoholischer Lösung.^[52] Die kontrollierte Bildung von Silikatnanopartikeln ist in diesem Prozess möglich, weil die Kondensationsschritte unter den Bedingungen des Stöber-Prozesses wie bei Polykondensationsreaktionen von organischen Monomeren Schritt für Schritt ablaufen, so dass alle Partikel ungefähr gleich schnell auf fast die gleiche Größe kommen.^[53]

Mit Natriumaluminat entstehen mit Wasserglas zudem die bekannten Zeolithe, die eine poröse Struktur im Nanometerbereich aufweisen und deshalb als Molekularsiebe gezielt kleine Moleküle wie zum Beispiel Wasser aus Lösungsmitteln binden können.^{[54][55]} Die Syntheseverfahren für TiO_2 -Nanopartikel und viele seiner Eigenschaften ähneln denen der SiO_2 -Nanopartikel, wobei TiO_2 -Nanopartikel einige Besonderheiten im optischen Bereich aufweisen. So sind TiO_2 -Nanopartikel im sichtbaren Licht transparent, absorbieren aber Licht im UV-Bereich unterhalb von 400 nm insbesondere im UV B-Bereich von 290-320 nm,^[56] so dass sie in Sonnenschutzcremes als UV-Filter eingesetzt werden können. Zudem besitzen TiO_2 -Nanopartikel einen hohen Brechungsindex von $n_D = 2.6$.^[50] Gelingt es, diese Partikel als Füllstoffe aggregationsfrei beispielsweise in transparente Kunststoffe einzuarbeiten, können hochbrechende neue Werkstoffe hergestellt werden. TiO_2 stellt einen Halbleiter mit einer Bandlücke im Bereich des UV- oder sichtbaren Lichtes von 2.5-4.0 eV dar.^[57] Deshalb können durch eine geeignete Lichtquelle Elektron-Loch-Paare generiert werden, die zum photokatalytischen Abbau von organischen Verbindungen oder zum Abtöten von Bakterien oder Keimen nutzbar sind.^[54] Hergestellt werden TiO_2 -Nanopartikel industriell analog zum Aerosilverfahren aus TiCl_4 . In jüngster Zeit gewinnt aber auch hier das Sol-Verfahren zunehmend an Bedeutung, bei dem organische Ester Ti(OR)_4 der Orthotitansäure unter kontrollierten Bedingungen hydrolysiert werden.

Oftmals zählt man zu den TiO_2 -Nanopartikeln auch noch TiO_2 -Pigmentpartikel, die man durch sauren Aufschluss von Ilmenit (FeTiO_3) mit H_2SO_4 erhält, obwohl sie in der Regel zwischen 100-500 nm groß sind. Sie stellen das technisch am meisten verwendete Weißpigment mit einer Weltjahresproduktion von 1.6 Mio t dar.^[58]

3.1.2 Goldnanopartikel

Wie bereits erwähnt wurde, wurden die ersten Goldnanopartikel bereits im 5. Jahrhundert nach Christus zum Anfärben von Glas verwendet. Das bekannteste Beispiel ist der Lygurgus Pokal, der heute im British Museum in London steht.^[59]

Im Mittelalter und der frühen Neuzeit wurden Goldnanopartikeln außergewöhnliche heilende Fähigkeiten für verschiedene Krankheiten wie Herzkrankheiten, Durchfallerkrankungen, Epilepsie sowie Tumoren zugerechnet.^[60] Als Stabilisator für die schon damals herstellbaren wässrigen kolloidalen Goldlösungen wurde zum Beispiel das Polysaccharid Stärke verwendet.^[61] Die erste wissenschaftliche Untersuchung von Goldnanopartikeln wurde von Michael Faraday 1857 veröffentlicht.^[62] Er synthetisierte Goldnanopartikel in einem Zwei-Phasen System aus Wasser und Schwefelkohlenstoff durch Reduktion von Chloraurationen $[\text{AuCl}_4]^-$ mit Phosphor. Durch Trocknen der Goldnanopartikeldispersionen erzeugte Faraday dünne Filme, deren optisches Verhalten er untersuchte.

Im 20. Jahrhundert wurden eine ganze Reihe von neuen Goldnanopartikelsynthesen ausgearbeitet. Wässrige Goldnanopartikeldispersionen werden bis heute meist nach der 1951 von Turkevitch veröffentlichten Reduktion von HAuCl_4 mit einer siedenden Lösung von Citronensäure hergestellt, womit man Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 20 nm erhält.^[63] Frens et al. modifizierten das Citrat-Verfahren so, dass in Abhängigkeit von dem gewählten Citrat/ HAuCl_4 Verhältnis Goldnanopartikel mit definierten Größen zwischen 16 und 147 nm erhalten werden konnten.^[64] 1981 gelang Schmid et al. ein großer Durchbruch mit der Synthese sehr kleiner Goldnanopartikel (1.4 ± 0.4 nm), die mit der Zusammensetzung $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$ zum ersten Mal eine definierte Stöchiometrie besaßen.^[65] Durch die genau festgelegte Stöchiometrie und die geringe Größe hatte Schmidt et al. damit ein Material geschaffen, an dem Quanteneffekte experimentell mit theoretischen Vorhersagen überprüft werden konnten. Der erste Bericht von Thiol-stabilisierten Goldnanopartikeln, wurde 1993 von Mulvaney und Giersing veröffentlicht.^[66] Im darauffolgenden Jahr nahmen Brust et al. die Idee des von Faraday benutzten Zwei-Phasensystems wieder auf.^[67] In ihrer Synthese wurde das Chlorauration $[\text{AuCl}_4]^-$ durch den kationischen Phasentransferkatalysator Tetra-*n*-octylammoniumbromid als Kontaktionenpaar in eine Toluolphase transferiert und dort in Anwesenheit von Dodecanthiol mit einer wässrigen NaBH_4 -Lösung reduziert. Die erhaltenen Goldnanopartikel waren zwischen 1-3 nm groß. Durch Variation des

Verhältnisses $\text{AuCl}_4^-/\text{Dodecanthiol}$ konnte die Größe in einem begrenzten Bereich von etwa 1.5 bis 5 nm variiert werden. In der Folgezeit wurde die Brust-Schiffrin-Synthese dann auf eine Vielzahl von funktionalisierten Thiolen angewandt. In den folgenden Jahren entwickelten sich die mit Alkanthiol-stabilisierten Goldnanopartikel aufgrund ihrer einfachen Handhabbarkeit zu einem Standardbaustein in der sich stürmisch entwickelnden Nanotechnologie. Tatsächlich können diese Partikel wiederholt isoliert und in gängigen organischen Lösungsmitteln gelöst werden, ohne irreversibel zu aggregieren oder zu zerfallen. Daher ist es möglich, sie so einfach zu handhaben und zu funktionalisieren wie stabile organische Molekularverbindungen. Die monomolekulare Schicht von Alkanthiolen auf der Oberfläche der Goldnanopartikel steuert hierbei die Wechselwirkung zwischen den Nanopartikeln und ihrer Umgebung. Die Ausbildung dieser Schicht wird thermodynamisch von der Ausbildung einer kovalenten Metall-Schwefel-Bindung (50 kcal/ mol)^[68] und den Van der Waals Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten der Thiole (1.5 kcal/ mol pro Methylengruppe)^[65] getrieben.

Generell können auch andere schwefelhaltige Liganden zur Stabilisierung der Goldnanopartikel verwendet werden. Auch Selenole, Phosphine sowie Amine sind geeignete Stabilisatoren, wobei die in Abschnitt 4.1.1 diskutierten 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) stabilisierten Goldnanopartikel eine interessante wasserdispergierbare Alternative zu den Citrat-stabilisierten Goldnanopartikeln sind.

Aufgrund der Größe zwischen 1 und 5 nm weisen die Thiol-stabilisierten Goldnanopartikel Quanteneffekte auf. Generell werden diese erwartet, wenn die de Broglie-Wellenlänge $\lambda = h/m \cdot v$ der Valenzelektronen in derselben Größenordnung liegt, wie die Partikelgröße. Anders als bei makroskopischem Goldmetall sind bei Goldnanopartikeln die elektronischen Effekte in einer Bandstruktur quantisiert.^[69] Die resultierenden physikalischen Eigenschaften sind dadurch weder die des Metalls noch die von molekularen Verbindungen. Sie hängen dabei stark von der Partikelgröße, dem Partikelabstand, der Art der sie umgebenden Schutzhülle und der Form der Nanopartikel ab. Zwischen Valenz- und Leitungsband existiert eine Bandlücke, die mit größer werdendem Durchmesser der Nanopartikel immer kleiner wird. Bei etwa 20 nm kommt es zu einem Isolator-Metall-Übergang, der 1988 erstmals beschrieben wurde.^[70] Unterhalb dieser Grenze bilden die Elektronen stehende Elektronenwellen mit diskreten Energieniveaus aus. Diese diskreten Energieniveaus finden sich auch im elektrischen Verhalten der Goldnanopartikel wieder. Während normales makroskopisches Goldmetall kapazitives Ladeverhalten zeigt, verhalten sich Goldnanopartikel wie delokalisierte

Redoxmoleküle, die Kaskaden von Redoxstufen durchlaufen können. So veröffentlichte Quin et al. 2003 das in Abb. 4 gezeigte Voltagramm, in dem 15 verschiedene Oxidationszustände zu erkennen sind.^[71] Derartiges Verhalten macht Goldnanopartikel natürlich für Anwendungen wie Schalter oder Sensoren in der molekularen Elektronik interessant.

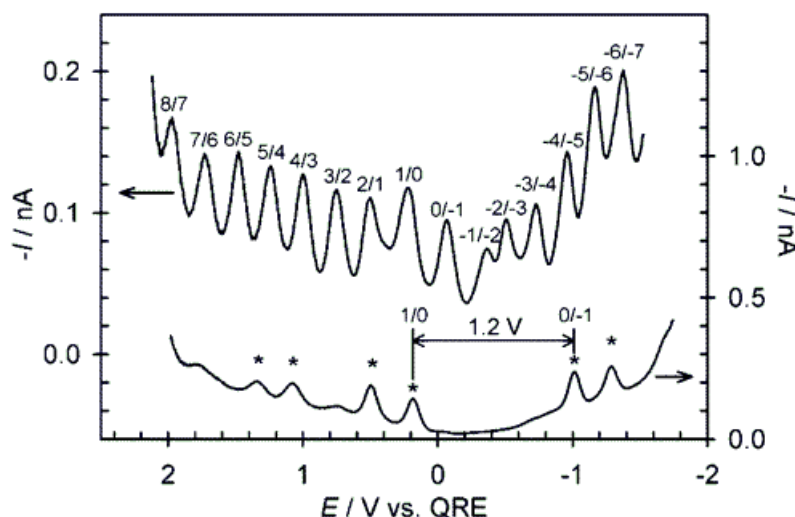


Abb. 4: Voltagramm von Hexanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln^[71]

Der wohl bekannteste physikalische Effekt der Goldnanopartikel dürfte aber die sogenannte Oberflächenplasmonabsorption sein, die für die Farbe der Goldnanopartikel verantwortlich ist. Diese Plasmonbande wird durch die im elektromagnetischen Feld des Lichtes angeregten Kollektivschwingung der Elektronen des Leitungsbandes (6s Elektronen) an der Oberfläche der Goldnanopartikel hervorgerufen. Um die Resonanzfrequenz der Plasmonbande kommt es zu einer schmalbandigen Absorption und Lichtstreuung. Die genaue Lage der Plasmonbande hängt vor allem von dem Partikeldurchmesser ab, wie Abb. 5 zeigt.

Generell wird die Plasmonbande für Goldnanopartikel zwischen 5 und 20 nm beobachtet. Für größere Partikel fehlt die Plasmonbande aufgrund der verschwindenden Bandlücke, für kleinere Durchmesser ist sie aufgrund von Streueffekten der Elektronen an der Partikeloberfläche nicht sichtbar. Eine generelle Beschreibung der Oberflächenplasmonbande kann durch die 1908 veröffentlichte Mie-Theorie erfolgen.^[72] Nach dieser Theorie erfolgt die Abhängigkeit der Bandenintensität I vom Radius R nach Gl.1., wodurch eine schnelle Abnahme der Intensität mit sinkendem Radius folgt.^{[73][74]}

$$\frac{dI}{dr} \propto -\frac{1}{R^2} \quad (\text{Gl. 1})$$

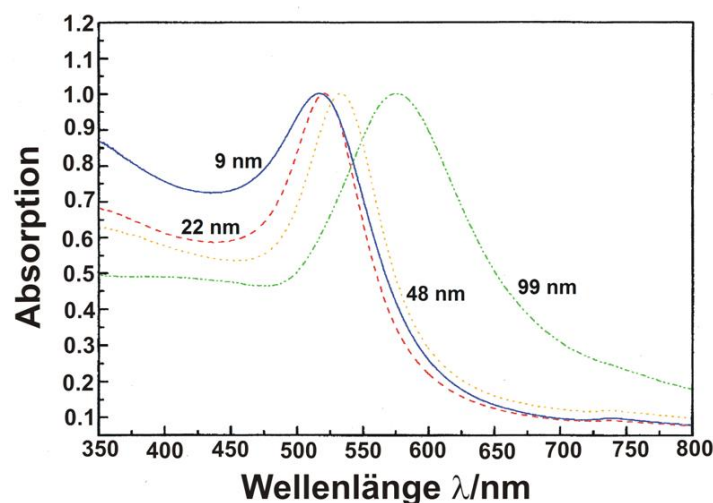


Abb. 5: Lage der Plasmonabsorption in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser Citrat-stabiler Goldnanopartikel^[75]

Die genaue Lage der Plasmonbande hängt aber nicht nur allein von den Goldnanopartikeln, sondern auch von der Form der Goldnanopartikel und auch von ihrer Umgebung insbesondere von der organischen Hülle der Goldnanopartikel ab. Da es sich bei den Oberflächenplasmonen um einen Effekt an der Grenzfläche der Partikeloberfläche und einem umgebenden Dielektrikum handelt, wird natürlich die dielektrische Konstante der Umgebung einen Einfluss auf die genaue Lage der Absorptionsbande haben. Die dadurch erfolgende Verschiebung der Absorptionsbande kann im günstigsten Fall zum Bau eines photometrischen Sensors verwendet werden, wozu es bereits etliche Beispiele in der Literatur gibt.^{[76][77][78]} Nach dem einfachsten Prinzip eines solchen Sensors werden die Goldnanopartikel durch funktionalisierte Thiole oder Amine stabilisiert. Die Funktionalitäten sind dabei so gewählt, dass der zu bestimmende Analyt die Goldnanopartikel untereinander über die Wechselwirkung mit den Funktionalitäten schwach vernetzt. Wenn die auf diese Weise gebildeten Aggregate noch löslich sind, wird es durch die Kopplung der verschiedenen Plasmonoszillatoren zu einer deutlichen Verschiebung der Plasmonbande kommen. Zhao et al. konnten diese Aggregation, die in ihrem Fall ladungsgesteuert ablief, zum Bau eines ATP-/Adenosinsensors verwenden.^[79] Wie Abb. 6 A) zeigt, führte die Zugabe von dreifach geladenem ATP zu einer erhöhten Abstoßung der Goldnanopartikel während die Zugabe von ungeladenem Adenosin zu einer Aggregation führte. Die Erhöhung oder

Erniedrigung der Ladungsdichte kam dabei direkt durch Adsorption der ATP-/Adenosinmoleküle auf der Goldnanopartikeloberfläche zustande. Damit wurde mit einfachen Mitteln die in Abb. 6 B) gezeigte kolorimetrische Bestimmung des Adenosin-gehaltes möglich.

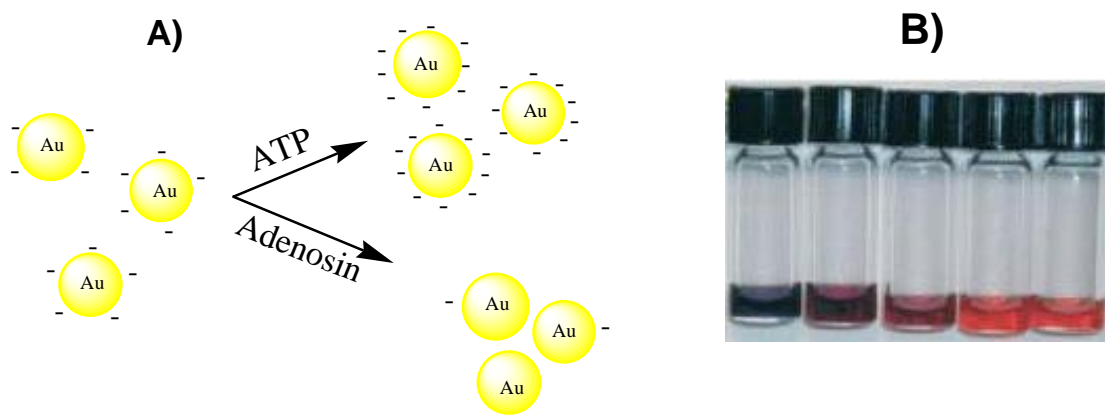


Abb. 6: A) Aggregation/Deaggregation von Goldnanopartikeln durch ATP/Adenosin Zugabe
B) Goldnanopartikel nach Zugabe von links nach rechts 30, 20, 10, 5, 2,5 μL Adenosin^[79]

Noch empfindlichere Goldnanopartikelsensoren sind auf Basis der extrem effektiven Löschung der Fluoreszenz von organischen Molekülen durch Goldnanopartikel möglich. So bauten He et al. einen Cu^{2+} -Sensor, der auf der Konkurrenz zwischen Goldnanopartikeln und Cu^{2+} -Ionen um Perylenbisimidfluorophoren basierte.^[78] In der Abwesenheit von Cu^{2+} -Ionen waren alle Fluorophoren auf der Goldnanopartikeloberfläche gebunden, bei steigender Konzentration von Cu^{2+} -Ionen gab es mehr freie Fluorophore und damit eine stärkere Fluoreszenz.

Neben den oben genannten Effekten im optischen Bereich weisen Goldnanopartikel weitere interessante Eigenschaften auf, die im katalytischen Bereich liegen. Während elementares makroskopisches Gold als Edelmetall für seine chemische Inertheit bekannt ist und nur mit Königswasser oxidiert werden kann, können Goldnanopartikel als hoch aktive Katalysatoren in der Oxidation von CO und H_2 ,^[80] der Reduktion von NO ^[81] oder der katalytischen Oxidation von Methanol^[78] eingesetzt werden. Meistens werden die Goldnanopartikel dabei zusammen mit Metalloxiden wie TiO_2 , Fe_2O_3 oder Co_3O_4 als Träger eingesetzt. Dabei geht man von einem synergistischen Mechanismus an der Goldnanopartikel-Metalloxidoberfläche aus. So könnte bei der Oxidation das CO an der Goldoberfläche adsorbiert werden und dann mit einem auf der Metalloxidoberfläche gebundenen Sauerstoffmolekül reagieren.

3.2 Funktionalisierung von Goldnanopartikeln

Die funktionellen Gruppen der organischen Stabilisatormoleküle auf der Oberfläche der Goldnanopartikel sind der entscheidende Schlüsselfaktor, der fast alle Anwendungen der Nanopartikel reglementiert. Bei der Synthese ist eine Ausrüstung der Goldpartikel mit beliebigen funktionalisierten Stabilisatormolekülen oft nicht möglich, da nicht alle funktionellen Gruppen die harschen Bedingungen bei der Reduktion des Metallsalzes überstehen. Bei vielen Funktionalitäten besteht zudem die Gefahr, dass sie selbst in Wechselwirkung mit der Nanopartikeloberfläche treten und so in die Synthese der Partikel eingreifen. Die direkte chemische Umwandlung von bereits auf der Nanopartikeloberfläche gebundenen Stabilisatormolekülen in die gewünschten Funktionalitäten ist zwar grundsätzlich möglich, aber bisher nur in wenigen Fällen durchgeführt worden. Dabei lag der Fokus auf Substitutionsreaktionen von aktivierten Carboxylsäurefunktionalitäten,^{[82][83]} Diels-Alder-Reaktionen^[84] und Kreuz-Metathese-Reaktionen von Undec-10-ene-thiol-stabilisierten Goldnanopartikeln.^[85] Als weiteres Hindernis kommt hinzu, dass nicht alle Thiole stabile Goldnanopartikel bilden. So nimmt die Stabilität der Goldnanopartikel bei Verwendung kurzkettiger Thiole oder aromatischer Thiole im Vergleich zu den sehr stabilen Dodecanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln ab.

Als eine generelle Methode zur Einführung von Funktionalitäten bei Goldnanopartikeln hat sich deshalb die Platzaustauschreaktion erwiesen. Dabei werden stabile Goldnanopartikel mit Thiolen gemischt, die die gewünschte Funktionalität tragen, wie Abb. 7 zeigt.

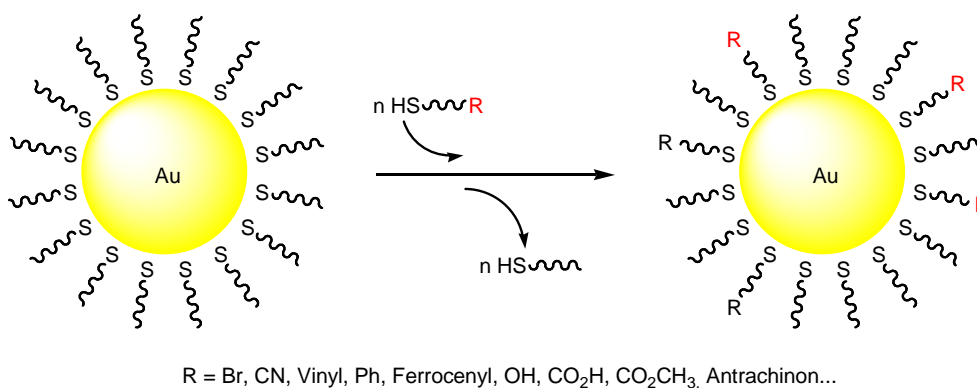


Abb. 7: Platzaustauschreaktion zwischen Alkanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln und funktionalisierten Thiolen

Dabei kommt es zum Platzaustausch und damit zur Funktionalisierung der Goldnanopartikel. Auf diesem Weg wurde bis heute eine Vielzahl von Funktionalitäten auf der Oberfläche von Goldnanopartikeln eingeführt.^[86] Auch in der Funktionalisierung von Arylthiolat-stabilisierten CdS Halbleiternanopartikeln wurde dieses Konzept bereits angewandt.^[87] Auch die Funktionalisierung von Triphenylphosphin-stabilisierten Goldnanopartikeln mit Thiolen gelang auf diese Weise.^[88]

In Untersuchungen zum Platzaustausch konnten Hostetler et al. den grundlegenden Mechanismus der Platzaustauschreaktion bei Goldnanopartikeln aufklären.^{[89][90]} Demnach sinkt die Austauschgeschwindigkeit mit der Größe des eintretenden Liganden. Während kurzkettige Thiole viel leichter ausgetauscht werden, tritt dieser Prozess bei längerkettigen Thiolen nur in geringem Umfang auf. Gleichzeitig wurde gezeigt, dass Thiole je nach Lage auf der Goldnanopartikeloberfläche mit stark unterschiedlichen Geschwindigkeiten ausgetauscht werden. Grundsätzlich laufen Platzaustauschreaktionen an den Defektstellen der monomolekularen Schicht von Alkanthiolen auf der Oberfläche der Goldnanopartikel deutlich schneller ab. Dabei erzeugt die gekrümmte Oberfläche der Goldnanopartikel einen Gradienten in der Packungsdichte der Alkanthiolschicht, was die Entstehung von Defektstellen begünstigt.

Während Alkanthiole auf planaren Goldoberflächen hoch geordnete monomolekulare Schichten ausbilden, die fast identisch mit kristallinem Polyethylen sind,^[91] ist die Ordnung dieser Schicht auf Goldnanopartikeln viel geringer und erreicht in Nanopartikeldispersionen einen relativ ungeordneten Zustand. Reihenuntersuchungen von Platzaustauschreaktionen durch Hostetler et al. mit verschiedenen Verhältnissen von freien und oberflächengebundenen Thiolen belegen ein Limit der Austauschbarkeit der Thiole.^[90] Lediglich bei kurzkettigen Thiolen ist ein vollständiger Austausch möglich. Bei langkettigen Thiolen findet hingegen nur ein unvollständiger Austausch statt, da mit der Zeit nur die hochgeordneten schwer austauschbaren Bereiche der Alkanthiolschicht zurückbleiben.

Grundsätzlich könnte der Platzaustausch sowohl nach einem dissoziativen als auch nach einem assoziativen Mechanismus ablaufen. Bei einem dissoziativen Mechanismus müssten die Thiole an den Defektstellen zuerst desorbieren, bevor dann das neue Thiol in die entstandenen Leerstellen eintreten könnte. Die Desorption wäre dabei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, so dass die Geschwindigkeit des Platzaustausches sehr stark von der Konzentration des austretenden Liganden jedoch wenig von der Konzentration des eintretenden Liganden abhängig wäre. Demgegenüber

würden eintretende Thiole bei einem assoziativen Mechanismus in die Thiolschicht penetrieren und ein gebundenes Thiol in einem assoziativen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt protonieren, so dass dieses dann von der Thiolschicht desorbieren könnte. Hierbei wäre die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark von der Konzentration des eintretenden Liganden abhängig. Durch kinetische Untersuchungen konnte Hostetler et al. zeigen, dass die Platzaustauschreaktion nach einem assoziativen Mechanismus abläuft.^[87] Später wurden diese Daten dann durch Untersuchungen von Ionita et al. ergänzt, die nachwiesen, dass Platzaustauschreaktionen mit Disulfiden im Gegensatz zu Thiolen nach einem dissoziativen Mechanismus ablaufen.^[92]

Dank der Platzaustauschreaktion wurden Goldnanopartikel zu interessanten funktionellen Bausteinen in der Nanotechnologie. Was indes mit diesem Konzept der Funktionalisierung nicht gelöst wurde, ist die Kontrolle über die Anzahl der eingeführten Funktionalitäten. Grundsätzlich ist zwar denkbar, dass durch eine strikte Kontrolle der Konzentrationen von ein- und austretenden Liganden bei Ligandaustauschreaktionen die Anzahl der Funktionalitäten kontrolliert werden kann. Gelänge es, die Anzahl der Defektstellen zu kontrollieren, könnten auf diese Weise stöchiometrisch multifunktionalisierte Goldnanopartikel hergestellt werden. Erste Ansätze zur gezielten Erzeugung von Defektstellen sind bereits vorhanden und werden im nachfolgenden Abschnitt 3.2.1 diskutiert. Der bloße unkontrollierte Ligandaustausch kann jedoch nicht zur stöchiometrischen Funktionalisierung von Goldnanopartikeln eingesetzt werden. So versuchte Schaffer et al. durch eine Ligandaustauschreaktion von Butanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln mit 11-Mercaptoundecansäure monofunktionalisierte Goldnanopartikel zu erhalten.^[93] Der Nachweis der Monofunktionalisierung erfolgte dabei mit der in Abschnitt 3.2.1 geschilderten Dimerisierungsreaktion. Bei einem Verhältnis von ein- zu austretendem Thiol von 1:50 und 1:100 wurden tatsächlich monofunktionalisierte Partikel erhalten. Dabei lag allerdings ein gleiches Verhältnis von jeweils mono-, di-, tri-, tetra- und multifunktionalisierten Partikeln neben einem beträchtlichen Anteil von unfunktionalisierten Nanopartikeln vor. Damit war klar, dass sich auf diesem Weg keine selektive Monofunktionalisierung erreichen ließ.

3.2.1 Stöchiometrische Funktionalisierung

Das erste Beispiel stöchiometrisch funktionalisierter Goldnanopartikel wurde von Hainfeld et al. im Jahr 2000 veröffentlicht.^[94] Bei den dabei benutzten 1.4 nm großen Goldnanopartikeln handelte es sich um monodisperse Phosphin-stabilisierte definierte Goldcluster mit ungefähr 67 Goldatomen und einer einzigen Monofunktionalität auf der Oberfläche der Goldnanopartikel. Die genaue Zusammensetzung der patentgeschützten Partikel und ihre Synthese wurden nicht veröffentlicht.^[95] Aufgrund der genauen Clusterstruktur mit einer definierten Anzahl an Goldatomen kann vermutet werden, dass diese Partikel in einer ähnlichen Synthese wie das Goldcluster $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$ von Schmidt^[45] synthetisiert wurden. Die Monofunktionalisierung ergab sich hierbei in der Synthese. Kommerziell werden diese Partikel mit einer Vielzahl von reaktiven Funktionalitäten zum Markieren von Antikörpern und Proteinen von der Firma Nanopros in Yaphank, USA vertrieben.^[96]

Ein Jahr später berichtete Zanchet et al. von Goldnanopartikel-Konjugaten mit einem einzelnen oder einer definierten Anzahl von DNA-Molekülen. Dabei wurden DNA-funktionalisierte Goldnanopartikel nach ihrem Funktionalisierungsgrad mittels Gel-Elektrophorese aufgetrennt.^[97] 2004 erschienen schließlich mehrere Veröffentlichungen der Arbeitsgruppe von Huo Qun, in denen eine Monofunktionalisierung von Goldnanopartikeln durch eine festphasenunterstützte Ligandaustauschreaktion erzielt wurde.^{[98][99]} 2006 trennte Lévy et al. Peptid-funktionalisierte Goldnanopartikel nach ihrem Funktionalisierungsgrad mittels Metallionen-Affinitätschromatographie auf.^[100] Mit dem jüngsten Konzept zur stöchiometrischen Funktionalisierung von Nanopartikeln aus der Arbeitsgruppe von Stellaci konnten zum ersten Mal gezielt difunktionalisierte Goldnanopartikel synthetisiert werden.^[14] Dabei gelang es DeVries et al. Goldnanopartikel mit einer Mischung aus zwei Thiolen zu stabilisieren. Aufgrund einer Phasenseparation der Thiole wurden zwei Defektpolstellen auf der Goldnanopartikeloberfläche generiert, die leicht einen Austausch mit funktionalisierten Thiolen in einer Ligandaustauschreaktion eingingen.

Die verwendeten Methoden zur stöchiometrischen Funktionalisierung von Goldnanopartikeln lassen sich damit in gezielte Clustersynthesen, chromatographische Trennmethode zur Auftrennung nach dem Funktionalisierungsgrad, festphasenunterstützter Ligandaustauschreaktionen sowie Austauschreaktionen an Defektstellen gliedern. Die drei letzten Methoden sollen im folgenden näher diskutiert

werden. Mit chromatographischen Methoden können funktionalisierte Goldnanopartikel grundsätzlich nach ihrem Funktionalisierungsgrad aufgetrennt werden. In der Praxis ist dazu aber eine außerordentlich hohe Trennleistung notwendig, da Goldnanopartikel mit einer durchschnittlichen Größe zwischen 2 und 4 nm aus mehreren hundert Goldatomen und ebenfalls mehreren hundert organischen Stabilisatormolekülen auf der Oberfläche bestehen.

An diesen Zahlen wird deutlich, dass ein oder zwei Funktionalitäten mehr auf der Oberfläche der Goldnanopartikel die physikalischen Eigenschaften wie Polarität oder Polarisierbarkeit nicht extrem ändern. Soll eine chromatographische Trennmethode erfolgreich zur Trennung der Goldnanopartikel eingesetzt werden, muss die Trennmethode entweder tatsächlich eine sehr große Trennleistung aufweisen oder eine spezifische Wechselwirkung mit der gewünschten Funktionalität eingehen. Beide Möglichkeiten wurden in der Praxis bereits genutzt. Wie bereits erwähnt, trennten Zanchet et al. mittels Gel-Elektrophorese DNA-Goldnanopartikel-Konjugate wie in Abb. 8 gezeigt nach ihrem Funktionalisierungsgrad auf.^[97]

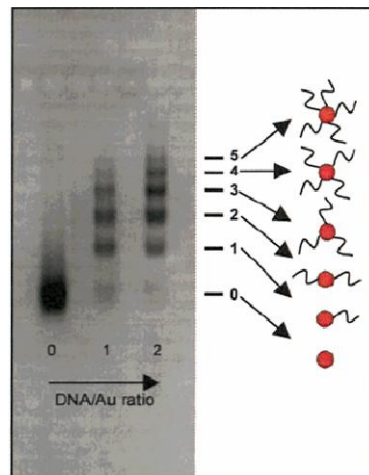


Abb. 8: Gel-Elektrophoretische Auftrennung von Goldnanopartikel-DNA-Konjugaten^[97]

Allgemein wandern in der Gel-Elektrophorese geladene Partikel oder Moleküle in einer porösen Gel-Matrix unter dem Einfluss eines angelegten elektrischen Feldes. Die Trennung erfolgt dabei nach der Ladung und Größe des Analyten. Im Fall von DNA-Goldnanopartikeln erfolgte die Trennung nicht nach den Goldpartikeln selbst, sondern nach der je nach Funktionalisierungsgrad unterschiedlichen Ladung. Durch das geladene Phosphatrückgrat der DNA wies die verwendete Einzelstrang DNA mit 50 bis 100 Basen (sogenannte ssDNA) pro Base eine negative Ladung auf. Damit wurde mit

jedem DNA-Molekül 50-100 Ladungen eingeführt, wodurch dann schlussendlich die große Trennleistung in der Gel-Elektrophorese resultierte. Damit ist diese Methode nur zur Trennung von DNA-Goldnanopartikel-Konjugaten sowie Polyelektrolyt-Goldnanopartikel-Konjugaten geeignet. Zudem lassen die geringen Mengen an Goldnanopartikel-Konjugaten, die nach diesem Verfahren aufgetrennt werden können, eine breite Anwendung fraglich erscheinen.

Der Ansatz von Levy et al. nutzte hingegen eine starke spezifische Wechselwirkung der Funktionalitäten auf der Goldnanopartikeloberfläche mit einem immobilisierten Nickel-Trinitrilotriacetat-Komplex aus.^[100] Dazu wurden die Goldnanopartikel in einer Platzaustauschreaktion mit Peptiden funktionalisiert, die eine Sequenz von 6 Histidinmolekülen (dem sogenannten His-tag) aufwiesen. Die Histidinmoleküle gingen nun eine sehr starke Wechselwirkung mit den Nickelionen ein. Je mehr Peptidfunktionalitäten sich auf der Oberfläche der Goldnanopartikel befanden, desto größer war diese Wechselwirkung mit den Nickelionen. Durch Elution mit Imidazol, das mit Histidinmolekülen um Nickelionen konkurrierte, konnten die Goldnanopartikel nach ihrem Funktionalisierungsgrad aufgetrennt werden. Die Autoren räumen allerdings ein, dass die Trennung noch unzureichend und unvollständig gewesen sei und schlagen die Nutzung einer immobilisierten Metallionen-Affinitäts-HPLC vor. Prinzipiell erscheint die Affinitätschromatographie zur Trennung von Goldnanopartikeln mit biologisch oder pharmazeutisch aktiven Funktionalitäten aber ein geeigneter Weg zu sein, da hier sehr starke Wechselwirkungen zwischen einzelnen funktionellen Einheiten erzielt werden können. Hierbei könnte zum Beispiel das klassische Paar Avidin-Biotin genutzt werden.^[101] Generell werden chromatographische Trennmethode jedoch aufgrund ihrer Kopplung an spezifisch starke Wechselwirkungen immer auf bestimmte Substrate beschränkt bleiben.

Gezielte Ligandaustauschreaktionen eröffnen hier die Möglichkeit zu breiter anwendbaren Konzepten einer stöchiometrischen Funktionalisierung von Goldnanopartikeln. So konnte Worden et al. in einer Pionierarbeit durch Platzaustauschreaktion mit festphasengebundenen Thiolen monofunktionalisierte Goldnanopartikel erhalten.^{[98][99]} Dazu wurde wie Abb. 9 zeigt, S-Acetyl geschützte 6-Mercaptohexansäure durch eine kovalente Bindung mit den Hydroxyfunktionen auf Wang-Harzkügelchen immobilisiert. Nach dem Entschützen der Thiolgruppe mit Ammoniaklösung in Dioxan/Wasser (4:1) oder einer 33 % Lösung von Piperidin in DMF wurde eine Ligandaustauschreaktion mit

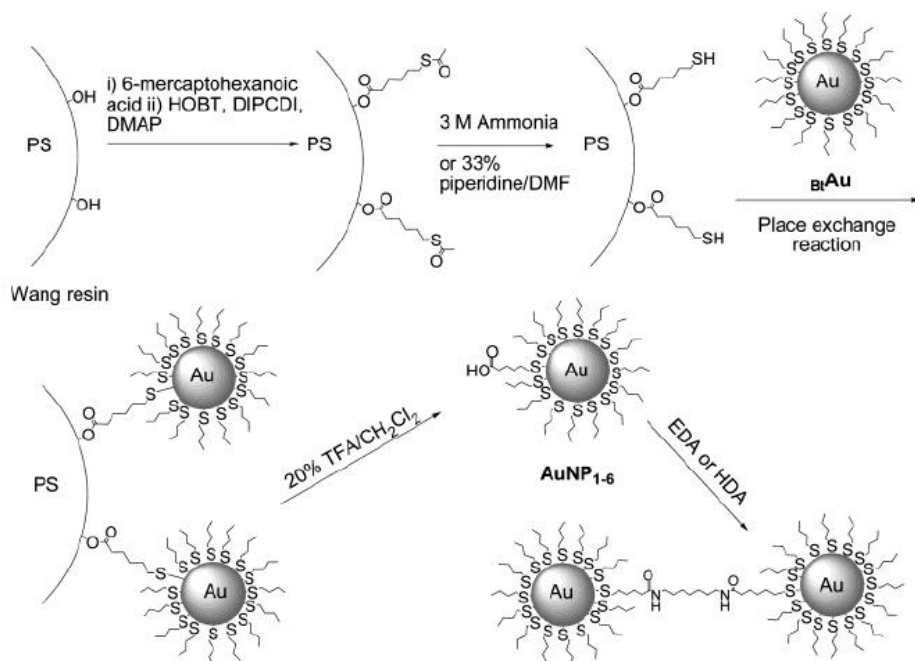


Abb. 9: Konzept der Ligand austauschreaktion mit festphasengebundenen Thiolen^{[98][99]}

n-Butanthiol geschützten Goldnanopartikeln in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Als Folge der geringen Dichte an Hydroxyfunktionen auf der Oberfläche des verwendeten Wang-Harzes war die Thiolgruppendiffe auf der Beadoberfläche ebenfalls sehr gering und die Thiolgruppen waren räumlich relativ weit voneinander getrennt. Deshalb konnte nur ein Festphasen gebundener Thiollinker in einer Ligandenaustauschreaktion an die Oberfläche eines Butanthiol-stabilisierten Goldnanopartikels binden. Anschließend wurde die Esterbindung des Thiollinkers auf der Festphase durch Zugabe von Trifluoressigsäure abgespalten, wodurch ein einzelnes Mercaptohexansäuremolekül pro Goldnanopartikel zurückbleiben sollte. Dies war auch bei der Mehrzahl der Goldnanopartikel der Fall. Der Nachweis der Monofunktionalisierung wurde durch Umsatz der Carboxylgruppen zum entsprechenden Amid mit dem bifunktionellen Amin 1,7-Heptandiamin oder Ethylendiamin mit Diisopropylcarbodiimid erbracht. Im Fall einer einzigen Carboxylfunktionalität auf der Nanopartikeloberfläche führte die Kupplungsreaktion zu Dimeren. Im Gegensatz dazu bildeten Nanopartikel mit mehr als einer Carboxylgruppe Strukturen höherer Ordnung wie Trimere, Tetramere und schließlich größere Aggregate aus. Untersuchungen mit dem Transmissions-Elektronenmikroskop ergaben, dass der überwiegende Anteil der Goldnanopartikel nach diesem Ansatz als Dimere vorlagen, wie Abb. 10 zeigt.^[99] Der von

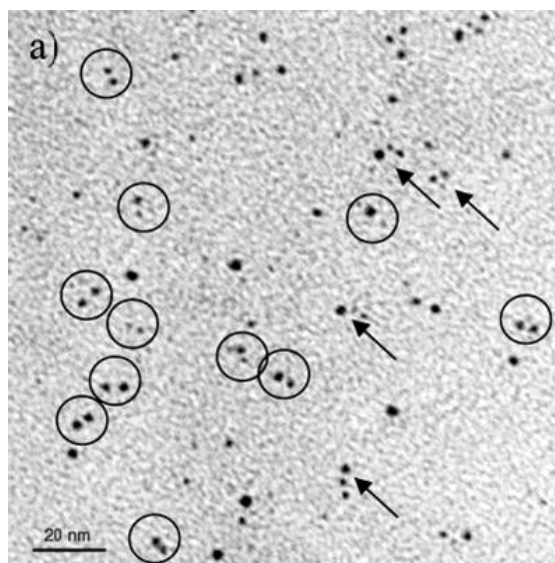


Abb. 10: TEM-Bild von Nanopartikeln, Kreise repräsentieren Dimere, Pfeile Trimere^[99]

Worden et al. entwickelte Ansatz zur Monofunktionalisierung von Goldnanopartikeln stellte bei seiner Veröffentlichung 2004 die erste universell anwendbare Methode zur Synthese monofunktionalisierter Goldnanopartikel dar und war ein gelungenes Beispiel für den Einsatz der Festphasensynthese in der Materialwissenschaft. Bei dieser erstmals 1963 von Merrifield entwickelten^[102] und 1984 mit dem Nobelpreis ausgezeichneten Methode^[103] wurden bisher hauptsächlich Peptide hergestellt.

Dabei bietet die Festphasensynthese einige Vor- und Nachteile, die bei der Monofunktionalisierung von Goldnanopartikeln berücksichtigt werden müssen. Der wichtigste Vorteil der Verwendung der Festphase in synthetischer Hinsicht besteht in der stark vereinfachten Aufreinigung. Zwischen den einzelnen Reaktionsschritten können die nicht umgesetzten Reagenzien einfach von dem kovalent an die Festphase gebundenen Produkt gespült werden. In Wordens Ansatz spielte das indessen keine Rolle, da neben der Immobilisierungs- und Abspaltungsreaktion nur die unproblematische Entschützungsreaktion des S-Acetyl geschützten Thiols durchgeführt wurde. Bei der Funktionalisierung von Goldnanopartikeln mit pharmazeutisch oder biologisch aktiven Wirksubstanzen würde Wordens Methode den Vorteil einer stöchiometrischen Funktionalisierung mit synthetischen Vorteilen kombinieren. Allerdings gehen diese Vorteile auch mit Nachteilen einher. Bei den als Festphase eingesetzten Harzkügelchen (den sogenannten Beads) des Wang-Harzes handelt es sich um ein mit 1 % Divinylbenzol schwach vernetztes Polystyrol, das mit 1.0 mmol/g 4-(Hydroxymethyl)-phenoxy-methyl funktionalisiert worden war. Die Festphasenharze wurden dabei auf ein

möglichst großes Quellvermögen mit organischen Lösungsmitteln hin optimiert, da erst das Aufquellen des Harzes eine Diffusion der Reagenzien zu den festphasengebundenen Substraten ermöglicht.

In der stöchiometrischen Funktionalisierung von Nanopartikeln ist ein großes Quellvermögen aber unerwünscht. Worden et al. konnten in seinen Arbeiten zeigen, dass unter Verwendung von stärker quellenden Lösungsmitteln und Harzen mit stärkerem Quellvermögen die Anzahl der Nanopartikel mit mehrfacher Funktionalisierung ansteigt.^[99] So steigerte sich der Anteil von mehrfach funktionalisierten Goldnanopartikeln bei gleichem Lösungsmittel *n*-Hexan/CH₂Cl₂ (2:1) durch die Verwendung von JandaGel[®], das ein doppelt so großes Quellvermögen wie Wang-Harz besaß, von 20-30 % auf über 60 %. Die Verwendung eines Lösungsmittels mit höherer Quellbarkeit wie reines CH₂Cl₂ anstelle des verwendeten *n*-Hexan/CH₂Cl₂ (2:1) Gemisches erhöhte den Anteil der Mehrfachfunktionalisierungen von 15-25 % auf 20-40 %. Außerdem wurde festgestellt, dass sich ungefähr die Hälfte der Goldnanopartikel später nicht mehr von der Festphase abspalten ließ. Durch Arbeiten von Soon et al. wurde mittlerweile deutlich, dass Goldnanopartikel in den Poren des Festphasenharzes gebunden werden, wie die in Abb. 11 gezeigte SEM-Aufnahme aus dieser Arbeit zeigt.^[104]

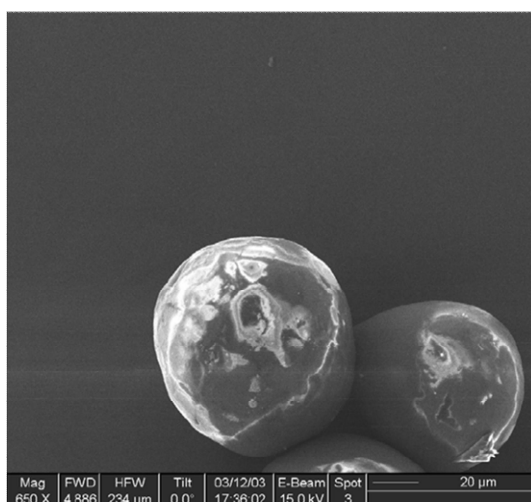


Abb. 11: SEM-Bild von Wang-Harzbeads mit Goldnanopartikeln in den Poren^[104]

Deshalb lag die Annahme nahe, dass die Nanopartikel aufgrund ihrer Größe nicht mehr aus den Poren der Beads hinausdiffundierten und deshalb darin zurückblieben. Bei Kontrollexperimenten mit Beads, die nicht mit S-Acetyl geschützter Mercaptohexansäure funktionalisiert worden waren, blieben jedoch keine Goldnanopartikel in den Poren der

Beads zurück. Als wahrscheinlichste Erklärungsmöglichkeit für Mehrfachfunktionalisierungen und Verluste von Goldnanopartikeln in der Festphase postulierten Worden et al. deshalb einen Vernetzungseffekt zwischen den Goldnanopartikeln und den Harzkügelchen wie in Abb. 12 gezeigt. Da das Festphasenharz nur schwach vernetzt war, besitzen die Polymerketten immer noch eine beträchtliche Flexibilität im gequollenen Zustand. Deshalb können Thiolliganden von verschiedenen Seiten der flexiblen Polymerketten an die Nanopartikel gebunden werden, wodurch die Nanopartikel als Cross-Linker wirken und die Goldnanopartikel im Inneren der Festphase gebunden werden.

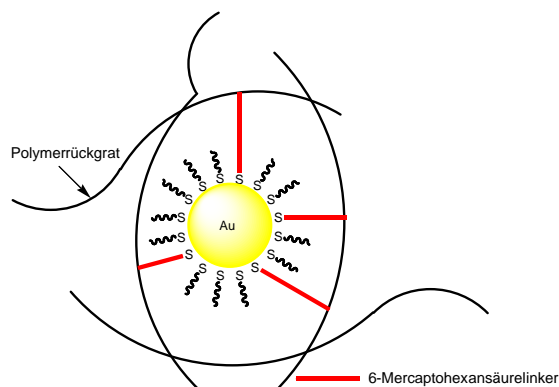


Abb. 12: Postulierter Vernetzungseffekt von Goldnanopartikeln^[99]

Durch diese Vernetzungsreaktion wird das Quellvermögen der Festphase an dieser Stelle vermindert, so dass keine Reagenzien der Entschützungsreaktion dorthin gelangen und die Goldnanopartikel an der Festphase gebunden bleiben.

Diese Probleme sollten sich durch Verwendung einer starreren Festphase verringern lassen. Deshalb setzten Worden et al. Cellulose in Form von Filterpapier als Festphase ein.^[99] Cellulose ist ein hoch vernetztes Polysaccharid mit einem geringen Quellvermögen für Lösungsmittel, wodurch der postulierte Vernetzungseffekt der Goldnanopartikel durch eine zu geringe Flexibilität der Polymerketten behindert werden sollte. Worden et al. erzielten auf diese Weise einen Anteil von 95 % monofunktionalisierter Nanopartikel und nur noch 5 % mehrfachfunktionalisierter Nanopartikel bei einem unbekannten relativ großen Anteil unfunktionalisierter Goldnanopartikel. Gleichzeitig verringerte das verminderte Quellvermögen die Anzahl der reaktiven Stellen außerordentlich, so dass nur eine extrem geringe Produktausbeute in der Größenordnung von einem mg Goldnanopartikel pro Gramm Filterpapier erzielt wurde. Hingegen wurden unter Verwendung von Wangharz 3-5 mg Goldnanopartikel pro

Gramm Festphase erreicht. Trotz aller Optimierungsversuche mit verschiedenen Festphasen, unterschiedlichen Beladungsgraden sowie verschiedenen Lösungsmittelgemischen gelang es Worden et al. nicht, Goldnanopartikel mit ausschließlicher Monofunktionalisierung zu synthetisieren.

Generell muss auch der Konzentrationsbereich berücksichtigt werden, in dem die durchgeführten Platzaustauschreaktionen abliefen. Die typische Löslichkeit von Alkanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln liegt im Größenordnungsbereich von einigen mg pro mL. Da Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von 1.5-5.2 nm Molekulargewichte von 21600–945400 g/mol besitzen,^[105] liegen die von Worden et al. eingesetzten Konzentrationen in einem Bereich von 10^{-5} mol/L. Dies ist für eine chemische Reaktion, insbesondere eine Festphasenreaktion eine außerordentlich geringe Konzentration. Damit die Reaktion dennoch gut ablief, wurden reaktive Butanthiol-stabilisierte Goldnanopartikel eingesetzt und die Reaktion bei 40 °C durchgeführt. Ob die Reaktion mit den standardmäßig verwendeten Dodecanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln überhaupt durchgeführt werden kann, ist deshalb fraglich. Die Ausweitung der Methode auf die gezielte Synthese von di- und anderen multifunktionalisierten Goldnanopartikeln gelang noch niemandem.

Der einzige bisher bekannte Ansatz zur Synthese difunktionalisierter Goldnanopartikel wurde 2007 von der Arbeitsgruppe F. Stellaci in Science veröffentlicht und ging ebenfalls von einer Platzaustauschreaktion aus.^[14] Ausgangspunkt für Stellacis Arbeit waren dabei Untersuchungen der Morphologie der Ligandenhülle von Goldnanopartikeln, die mit einer Mischung von unterschiedlichen Thiolen stabilisiert wurden.^[106] Dabei wurde eine Phasenseparation der verwendeten Thiole Octanthiol und Mercaptopropionäure auf der Oberfläche der Goldnanopartikel festgestellt, die zur Bildung der in Abb. 12 gezeigten bandartigen Domänen führte.

Bis dahin waren nur hochgeordnete Monoschichten von gemischten Ligandenhüllen bekannt, bei denen eine Phasenseparation unter der Ausbildung unterschiedlicher zufällig geordneter Domänen stattfand.^{[107][108][109][110]} Als Grund für die hohe Ordnung der Domänen identifizierte Stellaci et al. die topologische Krümmung der Goldnanopartikeloberfläche.^[111] Nach schon lange bekannten theoretischen Überlegungen kann ein zweidimensionaler Kristall (die gemischte monomolekulare Thiolschicht kann als solcher interpretiert werden) auf einem sphärischen Objekt nicht existieren, ohne dass zwei Defektstellen vorhanden sind.^{[112][113]} Bekannt geworden ist diese Überlegung unter dem sogenannten „Hairy Ball Theorem“ nach dem es unmöglich ist, „Haare“ auf einer Kugel

anzuordnen ohne zwei Singularitäten zu schaffen.

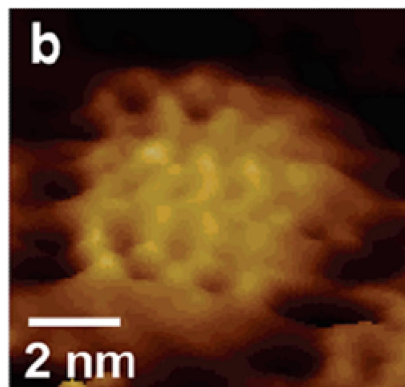


Abb. 13: STM-Bild eines Goldnanopartikels, der mit einer 2:1 Mischung von Octanthiol und Mercaptopropionsäure stabilisiert wurde.^[14]

Im Fall der ringförmig auf der Partikeloberfläche angeordneten Phasen aus Thiolen bedeutet das, dass an den Polen der Partikel die beobachteten Ringe in Punkte kollabieren müssen. Die Arbeitsgruppe von Stellaci mutmaßte, dass diese zwei Polstellen Defektstellen darstellen sollten, an denen die Thiolliganden in einem schiefen Ungleichgewichtswinkel gebunden sein müssten. Damit wären die zwei Thiolmoleküle an den Polstellen nur schwach stabilisiert und sollten die ersten Moleküle sein, die in einer Platzaustauschreaktion ausgetauscht werden. Mit Goldnanopartikeln, die durch eine Mischung aus 1-Nonathiol und 4-Methylbenzolphiol stabilisiert waren, konnte diese Überlegung tatsächlich experimentell verifiziert werden.^[14] Wieder kam es zu der beobachteten ringförmigen Anordnung der bandartig phasenseparierten Domänen. Mit 11-Mercaptoundecansäure gelang der Ligandaustausch an den Polstellen, so dass daraus bifunktionalisierte Goldnanopartikel resultierten. Der Nachweis der Bifunktionalisierung wurde durch die in Abb. 13 gezeigte Kupplungsreaktion mit 1,6-Diaminohexan und N-Hydroxysuccinimid geführt, wobei ein Polymer aus kettenartig aneinander gereihten Goldnanopartikeln entstand. Die Kupplungsreaktion wurde dabei analog zur Synthese von Nylon in einem Zweiphasensystem aus Wasser und einer organischen Phase (Toluol) durchgeführt.

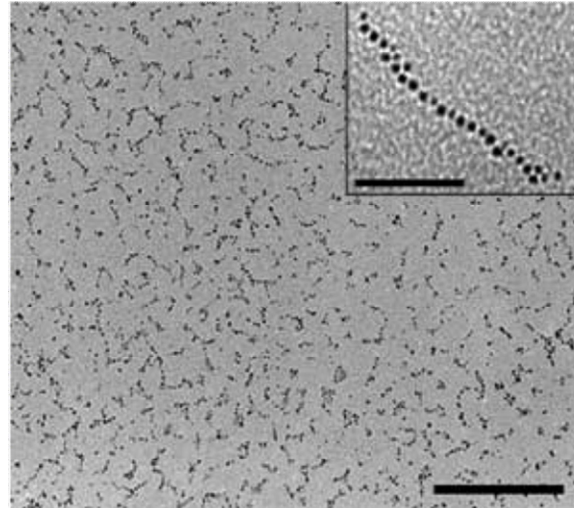
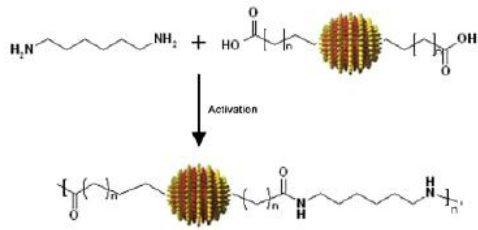


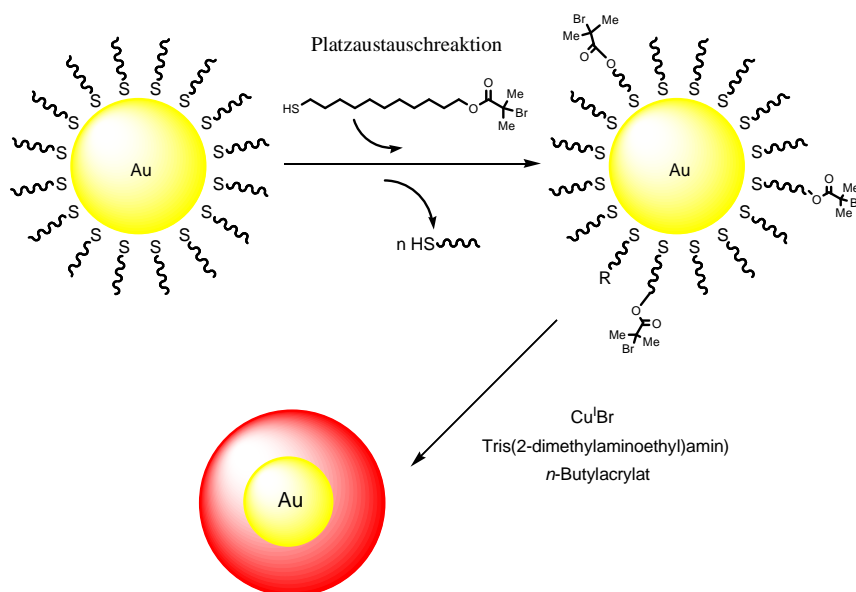
Abb. 14: Kupplungsreaktion difunktionalisierter Goldnanopartikel, die zu kettenartigen „Goldnanopartikelpolymeren“ führte.^[14]

3.3 Oberflächenpolymerisation von Nanopartikeln

Schon seit langer Zeit ist bekannt, dass Polymere sehr gute Stabilisatoren für Goldnanopartikel sind. So wurden kolloidale Goldlösungen schon 1718 von Hans Heinrich Helcher mit Stärke stabilisiert.^[61] Heute dürften die verbreitesten Polymere zur Stabilisierung von Goldnanopartikeln Polyvinylpyrrolidinon und Polyethylenglycol sein.^[114] Zur Herstellung von Goldnanopartikel-Polymer-Hybridmaterialien könnten diese physikalisch in der Polymermatrix verteilt werden. In diesem Fall ist jedoch die Gefahr einer Entmischung und Separation in Polymermatrix und Goldnanopartikel relativ groß. Zur homogenen Verteilung der Goldnanopartikel in der Polymermatrix und zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ist deshalb eine starke physikalische Wechselwirkung zwischen Polymermatrix und Goldnanopartikel nötig. Eine Möglichkeit, die gewünschte physikalische Kopplung zwischen Polymermatrix und Goldnanopartikeln zu erreichen, besteht in der Umhüllung der Goldnanopartikel mit Polymeren. Der am häufigsten genutzte Weg zur Umhüllung von Goldnanopartikeln mit Polymeren besteht darin, Polymere kovalent oder physikalisch an die Goldnanopartikel anzubinden. Dies kann entweder über die Seitengruppen oder über die Endfunktionalität der Polymere geschehen.

Oft wird die Anbindung bereits dadurch erreicht, dass Goldnanopartikel in Anwesenheit von Polymeren als Stabilisatoren synthetisiert werden. Auch die Synthese von Goldnanopartikeln in von Polymeren gebildeten Kavitäten, wie in Micellen von amphiphilen Blockcopolymeren^[115] oder in den in Abschnitt 3.4.1 diskutierten Dendrimer-Kavitäten^[116] wurde bereits ausführlich beschrieben.

Ein in vielen Fällen großer Nachteil dieser Kern-Schale-Strukturen ist die geringe Dichte und Kompaktheit der polymeren Schale, so dass oft nur eine relativ dünne Schicht von ungeordneten Polymerknäulen auf der Oberfläche der Goldnanopartikel vorliegt. Dichtere, kompaktere und definiertere Polymerschalen wurden durch sogenannte Grafting-from Methoden erzeugt, in denen die Polymere durch Initiierung mit am Kern gebundenen reaktiven Gruppen erzeugt wurden. Literaturbekannte Beispiele umfassen freie radikalische-,^[117] kontrolliert radikalische- (ATRP),^{[118][119]} lebende kationische-^{[120][121]} sowie ringöffnende Metathesepolymerisationen.^[122] Von den beschriebenen Beispielen hat die ATRP die größte Bedeutung erlangt, da Ringöffnungspolymerisationen und ionische Polymerisationen eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeitsspuren und Sauerstoff zeigen. Mittels ATRP gelang es, Goldnanopartikel mit einer einheitlichen



Platzaustauschreaktion die Anzahl der Initiatorgruppen kontrolliert werden und somit das Molekulargewicht eingestellt werden. Die ATRP wurde mit einem katalytischen System aus $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}/\text{Tris}(2\text{-dimethylaminoethyl})\text{amin}$ und *n*-Butylacrylat bei Raumtemperatur durchgeführt. Der organische Anteil dieser Polymer-Goldnanopartikel-Hybride betrug

nach TGA-Messungen bis zu 90 %. Die Abspaltung des Polymers von den Goldnanopartikeln und anschließende GPC-Messungen ergaben eine Polydispersität des Polybutylacrylats von 1.25, was den kontrollierten Charakter der ATRP unterstrich. Die Hürde in der Durchführung einer ATRP auf der Oberfläche von Goldnanopartikeln besteht darin, ein bei Raumtemperatur hinreichend katalytisch aktives System zu finden, wie es Nuß et al. mit $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}/\text{Tris}(2\text{-dimethylaminoethyl})\text{amin}$ und $\alpha\text{-Bromester}$ initiator-einheiten gelang. Eine Durchführung bei höheren Temperaturen ist aufgrund der leichten Spaltbarkeit der Au-S-Bindung unter diesen Bedingungen schwierig.^[126] Es besteht die Gefahr, dass die Initiatormoleküle durch Reaktion mit den Metallsalzen als Thiolate irreversibel aus dem Polymerisationssystem entzogen werden. Die Anzahl von Katalysatorsystemen zur Durchführung einer ATRP bei Raumtemperatur ist zahlenmäßig begrenzt und nicht für alle Vinylmonomere geeignet.^{[127][128][129]} Kotal et al. lösten dieses Problem mit der in Abb. 16 gezeigten eleganten aber recht aufwändigen Methode.^[119] Mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan-stabilisierte Goldnanopartikel wurden mit einer monomolekularen Silikatschicht durch eine entsprechende Hydrolyse-/Kondensationsreaktion geschützt und dann der Initiator [(Chlormethyl)phenylethyl]-trimethoxysilan aufkondensiert.

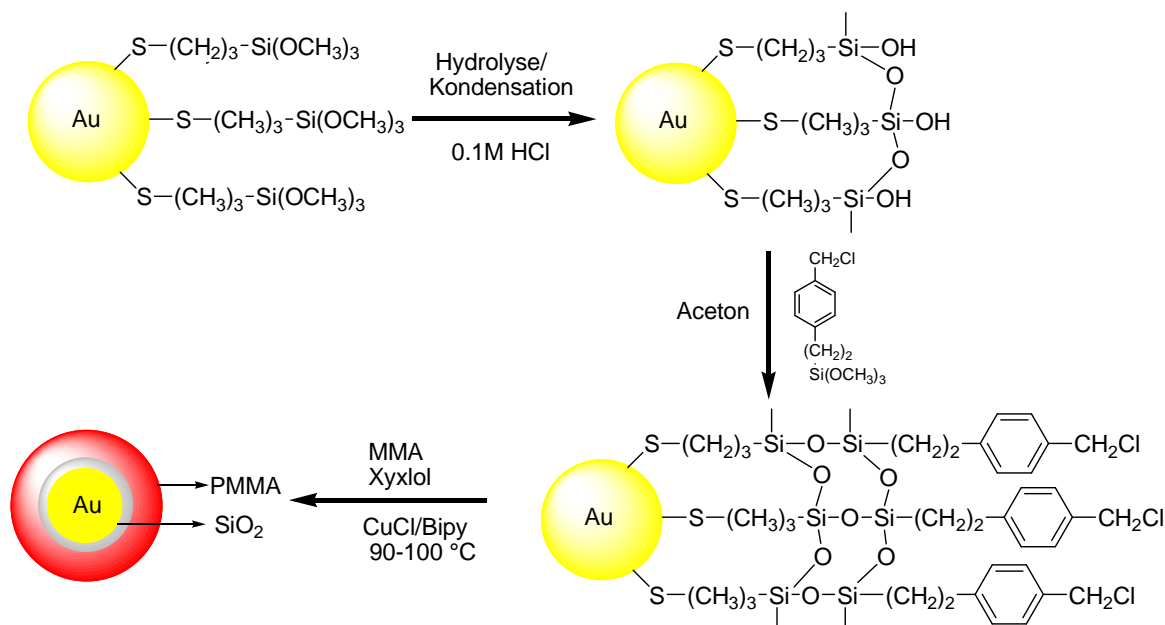


Abb. 16: Reaktionsschema zur Bildung silikatstabilisierter Goldnanopartikel und anschließender ATRP^[119]

Nun konnte mit dem Standard-Katalysatorsystem CuCl/Bipy bei 90-100 °C polymerisiert werden, ohne dass es zur Desorption des Initiators kam. Auch bei der freien

radikalischen Polymerisation, bei der ein auf der Goldnanopartikeloberfläche immobilisierter Azoinitiator bei entsprechender Temperatur die Bildung von Polymeren auf der Goldnanopartikeloberfläche startet, wird die Desorption der Au-S-Bindung ein kritischer Faktor sein. Detailliertere Untersuchungen wurden dazu mit den in Abb. 17 gezeigten Azoinitiatoren auf Gold- oder Aloxsubstraten bei der Polymerisation von Styrol in Toluol bei 60 °C durchgeführt.^[130]

Zu Beginn dieser Arbeiten^[130] untersuchten Huang et al. die thermische Stabilität von SAMs von Mercaptoundecansäure auf planaren Goldsubstraten mittels FTIR–Reflexionsspektroskopie. Dabei wurde die integrierte Intensität der Carbonylbande bei 14-stündigem Erwärmen auf 60 °C in Toluol gemessen.

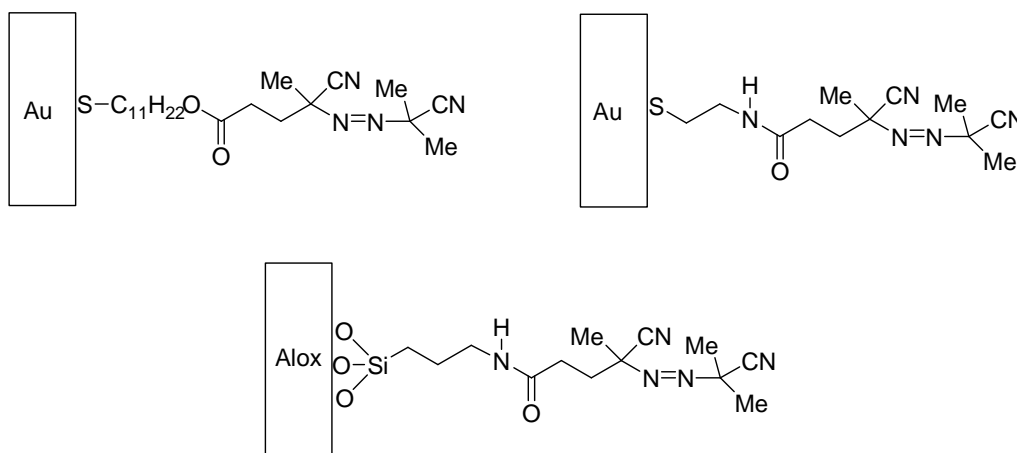


Abb. 17: Auf planaren Goldoberflächen immobilisierte thermische Azoinitiatoren^[130]

Bei diesen Untersuchungen wurde festgestellt, dass nach einer anfänglichen Abnahme der Intensität in den ersten 2 h keine weitere Intensitätsabnahme erfolgte. Dieses Ergebnis stand in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Hawker et al.^[131] und Schlenhoff et al.,^[132] die zeigten, dass ein beträchtlicher Thiolanteil selbst bei höherer Temperatur nicht entfernt werden konnte. Erklärt werden konnte dieses Verhalten mit den im Abschnitt 3.2 diskutierten Defektstellen in den SAMs der Alkanthiole, an denen die Thiole nur locker gebunden vorliegen und deshalb relativ leicht ausgetauscht werden können. Die Autoren gehen davon aus, dass nach 12 h bei 60 °C in Toluol noch 60 % der ursprünglichen Mercaptoundecansäure vorhanden waren. Damit sollten immer noch genügend Initiator-moleküle zur Polymerisation von Styrol auf der Goldoberfläche vorhanden gewesen sein. Tatsächlich fanden die Autoren aber mit ellipsometrischen Messungen heraus, dass die entstandene Polystyrolschicht eine Dicke von weniger als

5 nm aufwies. Im Gegensatz dazu bildete sich auf dem in Abb.16 gezeigten analogen System auf Alox ein Polystyrolfilm von 40 nm Dicke. Dieses Verhalten erklären die Autoren damit, dass durch Desorption freigesetzte Thiole die freie radikalische Polymerisation inhibieren. Organische Thiole sind effektive Transferreagenzien und werden oft zur Regulation des Molekulargewichtes in radikalischen Polymerisationen eingesetzt,^[133] so dass ein solches Verhalten zu erwarten war. Durch eine analoge Umsetzung zu der schon geschilderten Methode von Kotal et al.^[119] wurde die Goldoberfläche mit dem in Abb. 18 gezeigten silanisierten Initiatorsystem ausgerüstet.

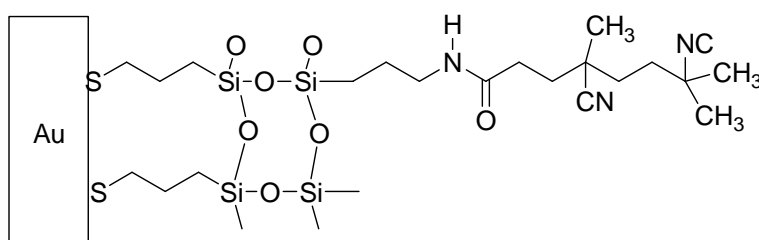


Abb. 18: Durch eine Silikatschicht stabilisierte Azoinitiatoren auf Goldoberflächen^[130]

Eine Polymerisation mit diesem System ergab ebenfalls 40 nm dicke Polystyrolschichten. Die Möglichkeit extrem dünne, möglicherweise monomolekulare Schichten von Polymeren durch Polymerisation einer oberflächengebundenen Schicht von Monomeren zu erzielen, wurde dabei von den Autoren nicht in Erwägung gezogen. Auch in der übrigen Literatur fanden sich dazu bisher nur wenige Beispiele, wobei die meisten Autoren Copolymerisationen von oberflächengebundenen Vinylmonomeren mit weiteren Monomeren beschrieben.

Der erste Bericht,^[134] in dem mit vinylischen Monomeren bedeckte Partikeloberflächen polymerisiert wurden, erschien bereits Ende der 60er Jahre. Weitere Berichte folgten dann Anfang der 80er Jahre.^{[135][136]} Über die genaue Partikelgröße der damals verwendeten CaCO_3 -, TiO_2 - sowie SiO_2 -Partikel wurden allerdings keine Angaben gemacht. Im Fall der TiO_2 -Rutilpigmentpartikel^[135] wurde festgestellt, dass Methacrylsäure irreversibel auf die Oberfläche der Partikel adsorbierte. Nach einer radikalischen Copolymerisation mit Styrol hatte sich eine nicht extrahierbare Polymerschicht auf der Partikeloberfläche gebildet, was ein Hinweis darauf war, dass sich eine mit dem Partikel festverbundene Polymerschale gebildet hatte. Bei den SiO_2 -Partikeln (Aerosil Ox 50) wurde γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan auf die Oberfläche aufkondensiert und die erhaltenen Partikel in einer toluolischen Lösung von MMA oder

Styrol mit AIBN als Initiator bei 60 °C copolymerisiert.^[135] Dabei wurde erwartungsgemäß festgestellt, dass sich die Masse an copolymerisierten Styrol auf der Partikeloberfläche mit der Masse an immobilisiertem γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan sowie mit größerer Styrolkonzentration vergrößerte. Maximal 80-100 mg Polymer pro g Aerosil® Ox 50 wurden aufgepfropft. Allerdings war der Anteil an freiem extrahierbaren Polystyrol in allen Fällen größer als der Anteil des aufgepfropften Polystyrols. Die Calciumcarbonatpartikel^[136] wurden ebenfalls mit Styrol und AIBN copolymerisiert, nachdem 2-Methacryloylisopropylidihydrogenphosphat (MPP) auf der Partikeloberfläche immobilisiert worden war. Die Menge an aufgepfropften Polystyrol war hierbei 500 mal kleiner als das ungebundene Polystyrol und hing kaum von der Menge an immobilisierten MPP ab. Die Autoren führten dies auf unterschiedliche Verfügbarkeit des MPP auf der Oberfläche zurück.

Zu der in dieser Arbeit durchgeführten freien radikalischen Oberflächenpolymerisation von Vinylmonomer-stabilisierten Goldnanopartikeln wurden bisher nur sehr wenige Arbeiten durchgeführt. In der ersten Arbeit auf diesem Gebiet^[137] bestrahlten Peanasky et al. zuerst Monoschichten aus Undec-10-ene-1-thiol auf planaren Goldsubstraten mit γ -Strahlung einer ⁶⁰Co-Strahlenquelle. Mittels Reflektions-FTIR-Spektroskopie wurde die strahlungsinduzierte Oligomerisierung der Alkenthiolemonoschicht nachgewiesen. Danach bestrahlten die Autoren Undec-10-ene-1-thiol stabilisierte Goldnanopartikel mit Strahlungsdosen bis zu 2 Mrad, wobei allerdings keine Polymerisation mehr beobachtet werden konnte. Stattdessen kam es bei Anwesenheit von Sauerstoffspuren zu einer strahlungsinduzierten Oxidation der Alkenfunktionalitäten zu Carbonylgruppen, wie sie auch bei planaren Goldsubstraten gefunden werden konnte. Die Autoren sahen zwei mögliche Gründe für das Ausbleiben der erwarteten radikalischen Polymerisation auf den Goldnanopartikeloberflächen. Einerseits könnte die Besetzungsdichte mit Alkenthiole zu gering gewesen sein. Andererseits könnte die Beweglichkeit der Vinylgruppe in den hochgeordneten Alkanketten eingeschränkt gewesen sein. Gründe für das Ausbleiben der Polymerisation könnte auch in der strahlungsinduzierten Polymerisation als solche liegen, die generell eine relativ schwer zu kontrollierende Methode darstellt. Eine verbesserte Methode einer intramolekularen Polymerisation von vinylischen Monomeren auf einer Goldnanopartikeloberfläche veröffentlichten 2000 Wu et al.^[138] Wie in Abb. 19 gezeigt, nutzten die Autoren Goldnanopartikel, deren Oberfläche mit einem Tripondanten Vinylmonomer belegt war, als Templat zur Synthese von Kapseln, die nach dem Abbau

stabilisierte Goldnanopartikel durch radikalische Initiierung mit AIBN polymerisiert wurden. Ziel der Arbeit von Fan et al. war wiederum die Templat basierte Synthese von Nanokapseln. Auch hier gelang die intramolekulare Polymerisation. Nach Abbau der Goldkerne mit Natriumcyanid wurde das Innere der Kapseln mit Uranylacetat beladen, woraufhin die Kapseln im TEM sehr gut sichtbar waren.

Im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit geben die Autoren aber an, die Goldnanopartikel direkt mit dem instabilen 4-Vinylthiophenol in einem analogen Brust-Schiffrin-Protokoll hergestellt zu haben. Die von den Autoren angegebene Literaturstelle,^[140] nach der die Synthese des 4-Vinylthiophenols erfolgte, enthielt dazu aber keine Angaben.

In keiner der im Rahmen dieser Dissertation ausgewerteten Veröffentlichungen wurde die Oberflächenpolymerisation von Nanopartikeln physikalisch oder kinetisch wirklich untersucht. Sicher ist aber, dass sich gegenüber Polymerisationen in Lösung veränderte physikalische Rahmenbedingungen ergeben, die in den Veröffentlichungen vage mit „surface-confinements-effects“ umschrieben werden. So ergab die Polymerisation von MMA-Derivaten auf CaCO_3 -Oberflächen mit immobilisierten Azoinitiatoren aufgepfropfte Polymere mit einem viel größeren Molekulargewicht als das freie Homopolymer.^[141] Zurückgeführt wurde dies auf eine Einschränkung der Bewegungsfreiheit der Radikale auf der Oberfläche, die zu einer geringeren Rekombinationsrate und damit zu einer Art Gel-Effekt führte. Bei hochgeordneten Monolagen von Thiolen auf Gold(nanopartikel)oberflächen könnte diese Einschränkung noch größer sein, so dass theoretische und physikalische Untersuchungen dieses Gebietes wichtige neue Erkenntnisse liefern werden.

3.4 Dendrimere

Dendritische Moleküle sind neben den Polymerarchitekturen der linearen, der vernetzten und verzweigten Polymere die vierte makromolekulare Architektur.^[142] Dabei existieren drei Grundtypen von Polymeren, die sich ausschließlich aus hochverzweigten unvernetzten Polymeren aufbauen: Hyperververzweigte Polymere, Sternpolymere und Dendrimere. Hyperververzweigte Polymere sind hochverzweigte aber unvernetzte Polymere mit einer unregelmäßigen Architektur. Sie weisen grundsätzlich polydisperse Eigenschaften auf, da sie Moleküle unterschiedlicher Massen enthalten. Sternpolymere sind hochverzweigte, unvernetzte Polymere, bei denen Kettenmoleküle an einem Kernpunkt verknüpft sind. Im Gegensatz zu den hyperververzweigten Polymeren handelt es sich dabei um monodisperse Polymere. Dendrimere erhält man, wenn in die einzelnen Arme eines Sternpolymers wohldefinierte Verzweigungspunkte eingefügt werden, so dass eine perfekte verzweigte, zentrosymmetrische Architektur ausgebildet wird.

Dendrimere zeichnen sich durch ihre definierte strukturelle Ordnung mit regelmäßigen Verzweigungen aus. Ihre Struktur lässt sich in die in Abb. 21 gezeigten drei Bereiche gliedern: Einen multibindenden Kern, einen inneren Bereich aus verzweigenden Einheiten und einen äußeren Bereich mit funktionellen Endgruppen. Um den Kern befindet sich eine genau definierte Anzahl konzentrisch angeordneter Schichten mit perfekt definierten Verzweigungsstrukturen, wobei jede Schicht als Generation bezeichnet wird.

Der Dendrimerkern hat dabei Einfluss auf die Größe, die Form, die Multiplizität und die Funktionalisierung des Dendrimers. Über die Innenzellen können die Größe und Flexibilität, die Multiplizität und die Packungsdichte, als auch die Größe der inneren Oberfläche gesteuert werden. Die Gestalt der Oberfläche hat neben den bereits genannten Kriterien vor allem Einfluss auf die chemischen Eigenschaften des Dendrimers, da an dieser die funktionellen Gruppen lokalisiert sind. Die einzelnen baumartigen Moleküle, die am Kern angebracht sind, werden dabei als Dendrone bezeichnet. Von der baumartig verästelten Struktur wurde 1985 auch von Tomalia der Name Dendrimere von dem griechischen Wort „dendron“ für Baum abgeleitet.^[143] In der Natur findet man baumartige Strukturen immer wieder wie z. B. bei Korallen oder Blütenstöcken. Die baumartige Struktur erlaubt dabei, funktionelle Einheiten wie z. B. Organe zur Nahrungsbeschaffung optimal im Raum anzuordnen. Von diesem Prinzip abgeleitet, ermöglichen Dendrimere eine optimale Raumausnutzung bzw. Funktionalität

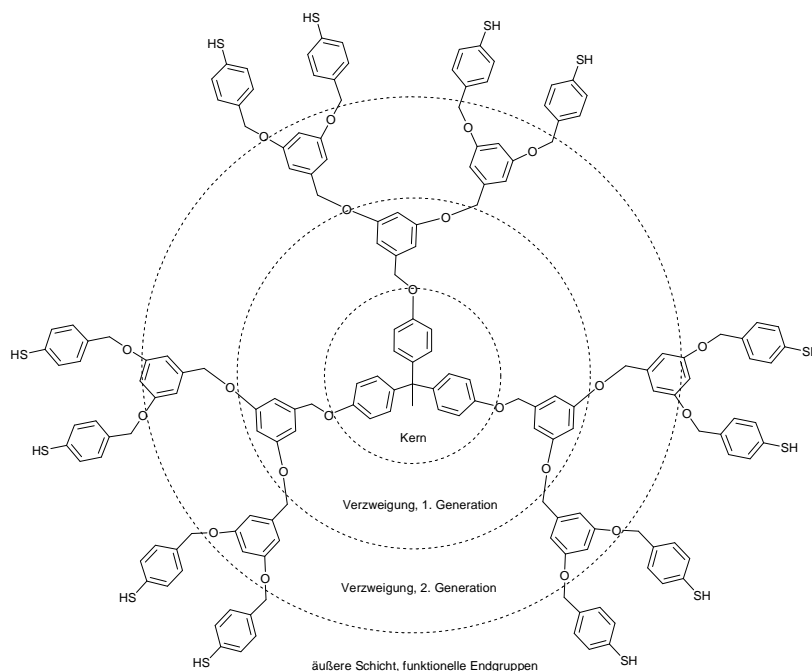


Abb. 21: Aufbau eines Dendrimeres, exemplarisch an Polyaryletherdendrimeren gezeigt.

pro Volumen. Die erste Idee zur Synthese derartiger Baumstrukturen wurden bereits 1941 von Flory in einer theoretischen Abhandlung publiziert, in der er dendritisches Wachstum von Molekülen und verschiedener Strukturvarianten berechnete.^[144] 1944 sagte Melville in einem Artikel mit dem Titel „Future of synthetic plastics“ ebenfalls die Existenz von dendritischen Polymeren vorher.^[145] Die Synthese der von Flory vorhergesagten Molekülen gelang aber erst 37 Jahre später Vögtle et al.^[146] Den Durchbruch schafften die Dendrimere in den anschließenden vertiefenden Arbeiten der US-Forscher Tomalia, Denkewalter, Fréchet, Newkome und Miller in den 80er und 90er Jahren.

Zur Synthese der Dendrimere stehen grundsätzlich zwei verschiedene Methoden zur Verfügung: die divergente und die konvergente Synthese. Beide Methoden sind wie Abb. 22. und Abb. 23 zeigen ein repetitives Wechselspiel zwischen Aktivierungs- und Kopplungsschritten.

In dem 1985 von Tomalia et al. entwickelten divergenten Ansatz^[147] erfolgt die Synthese eines Dendrimers schrittweise von innen nach außen, indem an reaktive Funktionalitäten eines multifunktionalisierten Kernbausteins neue Verzweigungseinheiten in Form dendritischer Äste angebracht werden. Die Verzweigungseinheiten weisen hierbei

geschützte Kupplungsstellen auf, die nach ihrer Aktivierung erneut mit einer Verzweigungseinheit gekuppelt werden.

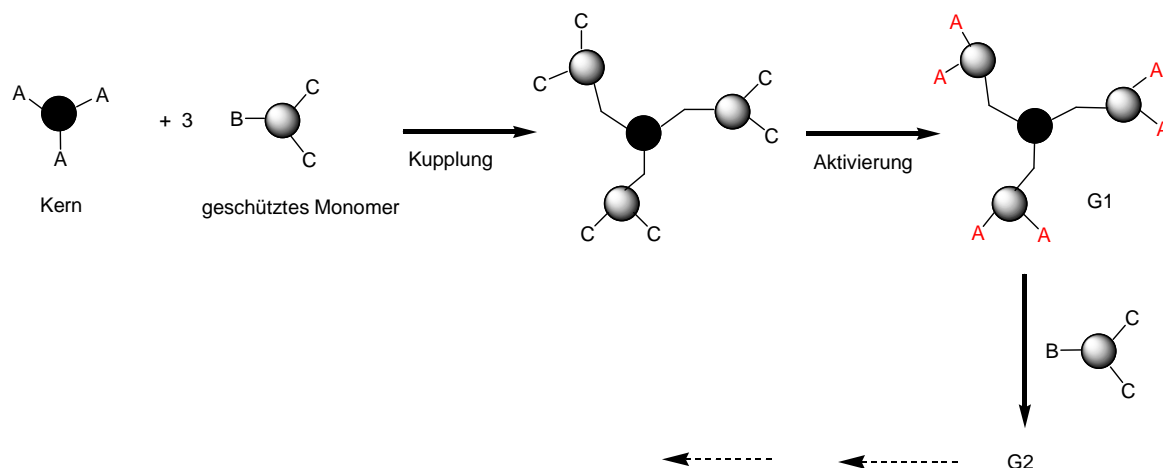


Abb. 22: Divergente Synthese von Dendrimeren

In der 1990 von Fréchet und Hawker entwickelten konvergenten Synthesestrategie^[148] wird der umgekehrte Weg von der Peripherie zum Kern gegangen. Dabei werden zunächst die Endgruppen an das Monomer angefügt. Die Kopfgruppe des Monomers ist dabei zunächst inaktiv. Sie wird nach der Funktionalisierung der Endgruppen z. B. durch Entschützen aktiviert. Die nun aktivierte frühere Kopfgruppe kann nun an eine weitere Verzweigungseinheit mit einer inaktiven Kopfgruppe gekuppelt werden. Die Schritte werden repetiert, ehe die entstandenen segmentförmigen Dendrone - wie Tortenstücke - mit einem multifunktionalen Kern zum Dendrimer der gewünschten Generation verknüpft werden.

Beide hier geschilderten synthetischen Zugänge haben ihre Vor- und Nachteile.

Mit der divergenten Synthese lassen sich Dendrimere hoher Generation synthetisieren, da bei einem Wachstum von innen nach außen die sterische Hinderung geringer ist als bei einem dendritischen Wachstum von außen nach innen. Der Syntheseprozess ist zudem für eine Automatisierung eher geeignet, weshalb auch die meisten kommerziell erhältlichen Dendrimere nach diesem Schema synthetisiert werden. Der große Nachteil der divergenten Synthese ist der exponentielle Anstieg der benötigten Verknüpfungsreaktionen mit steigender Generationszahl. Mit dem exponentiellen Anstieg der Reaktionen nimmt auch die Anzahl der Nebenreaktionen zu und die Wahrscheinlichkeit, dass die funktionellen Endgruppen nicht quantitativ umgesetzt

werden. Um dennoch eine möglichst quantitative Umsetzung zu erreichen, werden die

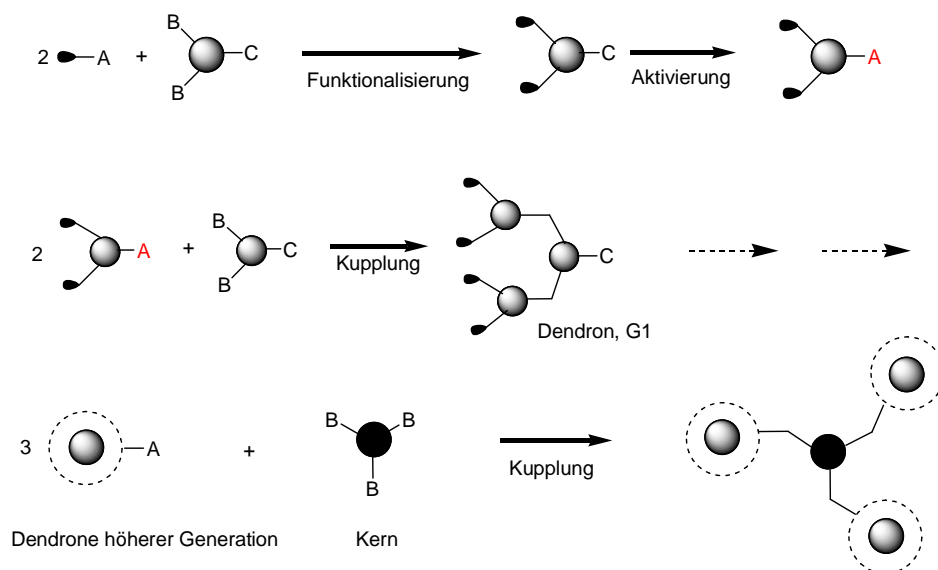


Abb. 23: Konvergente Synthese von Dendrimeren

Reagenzien in einem großen Überschuss eingesetzt, so dass nach jeder Reaktionssequenz überschüssige Reagenzien wieder entfernt werden müssen. Letztendlich führen unvollständige oder durch Nebenreaktionen gestörte Umsetzungen zu strukturellen Baufehlern, so dass ein absolut monodisperses System bei höheren Generationen schwierig zu gewährleisten ist.

Die konvergente Synthese bietet an dieser Stelle den entscheidenden Vorteil, dass eine wesentlich kleinere Anzahl an Reaktionsschritten pro Synthesesequenz benötigt wird. Damit kann bei dieser Methode mit wesentlich kleineren Reagenzienüberschüssen gearbeitet werden. Zudem unterscheiden sich die Nebenprodukte der Verknüpfungsreaktionen stärker als bei der divergenten Synthese in ihrem Molekulargewicht und können deshalb leichter abgetrennt werden. Durch die Synthese der Dendrimere über Verknüpfen segmentförmiger Dendrone mit einem multifunktionalen Kern können Dendrimere mit unterschiedlichen terminalen Funktionalitäten in den jeweiligen Segmenten synthetisiert werden. Allerdings ist die Präparation von Dendrimeren höherer Generationszahl stark erschwert, da die Kupplungsreaktion jedes Mal am Kopfpunkt ansetzt und sich somit die sterische Hinderung der sperrigen Dendrone schon früher in niedrigen Ausbeuten bemerkbar macht. In den letzten Jahren wurden diese beiden grundlegenden synthetischen Zugänge um eine Vielzahl von weiteren Variationen und Ergänzungen erweitert. Zu nennen ist hierbei beispielsweise die

orthogonale Synthese,^[149] in der alternierend zwei verschiedene Verzweigungseinheiten mit komplementären Kupplungsfunktionen verwendet werden oder die sogenannte doppelt exponentielle Methode.^[150] Auch die Synthese von Dendrimeren über Festphasen-Synthesen wurde bereits erfolgreich durchgeführt.^[151]

Unabhängig von dem gewählten synthetischen Zugang unterscheiden sich die Dendrimere von dem jeweiligen homologen linearen Polymer oder Oligomer gleichen Molekulargewichtes. So sind Dendrimere grundsätzlich viel besser löslich als die jeweiligen homologen Polymere. Ein spezifisches Merkmal dendritischer Moleküle ist zudem, dass sie in Lösung eine niedrigere spezifische Viskosität aufweisen als entsprechend weniger verzweigte Verbindungen. Ein weiterer charakteristischer Trend ist die Zunahme des Einflusses der Endgruppen mit steigendem Molekulargewicht auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ihre Anzahl mit steigendem Molekulargewicht exponentiell wächst.

Bei einer Reihe von physikalischen Eigenschaften tritt ein dendritischer Effekt auf. Unter dem Begriff dendritischer Effekt wird dabei die generationsabhängige Änderung physikalischer oder chemischer Eigenschaften bei Dendrimeren verstanden.^[152] Typisch für einen dendritischen Effekt ist dabei das Erreichen eines Maximums der jeweiligen physikalischen Eigenschaft bei einer bestimmten Grenzgeneration. So wächst die in Abb. 24 gezeigte intrinsische Viskosität von Dendrimeren nicht wie bei linearen Polymeren linear mit ihrem Molekulargewicht, sondern erreicht bei einer bestimmten Generation einen Maximalwert, um bei höheren Generationen wieder abzunehmen.^{[153][154]}

Begründen lässt sich dieses Phänomen durch eine nahezu offene Struktur der Dendrimere niedrigerer Generation, die bei Erreichen einer bestimmten Grenzgeneration in eine fast globuläre Struktur übergeht.^[154] Die globuläre Struktur ist auch der Grund dafür, dass Dendrimere höherer Generation ein kleineres Volumen als entsprechend lineare Polymere aufweisen. Selbst wenn es zu einer Rückfaltung der peripheren Gruppen nach innen kommt, ist eine Weiterreaktion sterisch so behindert, dass ein weiteres fehlerfreies Wachstum des Dendrimers nicht mehr möglich ist. Durch *de Gennes* wurde dieses Phänomen auch unter dem Begriff „Starburst-Limit-Effekt“ bekannt.^[155] Im Gegensatz dazu können klassische Polymere unendlich lange Ketten und Knäule bilden. Die Verdichtung der äußeren Dendrimerschale bleibt nicht ohne Konsequenzen für die Permeabilität von Gastmolekülen in das Innere eines Dendrimeres. Ist zu wenig Raum zwischen den einzelnen Gruppen an der Peripherie vorhanden, können die Gastmoleküle nicht mehr ins Innere des Dendrimers permeieren. So können Gastmole-

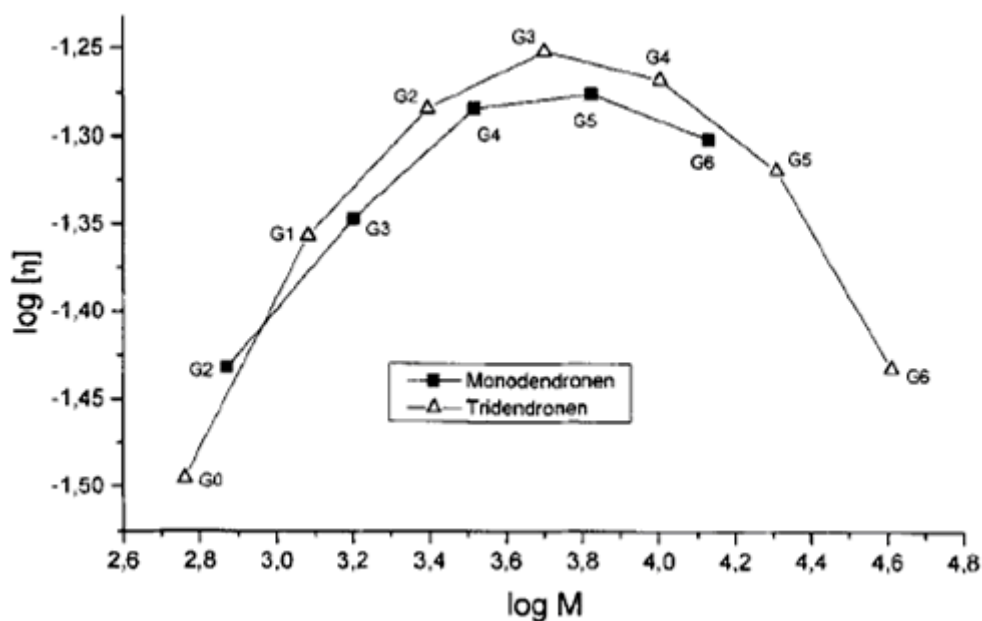


Abb. 24: Intrinsische Viskosität von perfekten Polyetherdendrimeren^[154]

küle zum Beispiel durch PAMAM-Dendrimere bis zur vierten Generation problemlos permeieren. Die sechste Generation lässt bereits nur noch eine Permeation von kleinen Molekülen zu, und ab der achten Generation können Gastmoleküle nicht mehr in das Molekülinnere eindringen.^[156] Die Effekte der Permeabilität und Abschirmung von Zentren im Inneren der Dendrimere führen zu dendritischen Effekten in der Katalyse, wo Dendrimere als Katalysatorträger oder zur Inkapsulierung von Katalysatoren in den Kavitäten des Dendrimers eingesetzt werden. Unter günstigen Bedingungen kann das zur Steigerung der Aktivität von Katalysatoren ausgenutzt werden wie Reetz et al. am Beispiel der Heck-Reaktion und Hydroformylierung nachwiesen.^[157] Zhao et al. konnten zeigen, dass die katalytische Aktivität der Palladium katalysierten Hydrierungsreaktion von Allylalkohol von der Dendrimergröße gesteuert wird.^[158] Je nach Größe der Kavitäten der Dendrimere bilden sich verschieden große Palladiumkolloide mit unterschiedlichen Aktivitäten im Inneren der Dendrimere aus. Unabhängig oder in Kombination von dendritischen Effekten haben Dendrimere in den letzten Jahren ein breites Anwendungsspektrum erlangt. Neben der bereits genannten Katalyse werden Dendrimere in unterschiedlichen Anwendungen wie Sensoren,^[159] als Transporter und Depot für Arzneistoffe,^[160] als lichteinsammelnde Systeme,^[161] als organische Leuchtdioden^[162] oder in der Borneutronen-Einfangstherapie^[163] eingesetzt. Angesichts der schwierigen und teuren Synthesen sind Dendrimere heute allenfalls in Nischenanwendungen bereits kommerzialisiert worden. Zusätzlich wird bei jeder

kommerziellen Anwendung zwischen Dendrimeren oder hypervverzweigten Polymeren abgewogen. So forcierte sich die BASF-Polymerforschung auf die Synthese von hypervverzweigten Polymeren im Bereich der Polyurethane.^[164] Diese wiesen für die industrielle Praxis ein ähnliches Eigenschaftsprofil wie die entsprechenden Polyurethan-Dendrimere auf, sind jedoch viel einfacher herzustellen.

3.4.1 Dendrimer-Goldnanopartikel-Konjugate

Mit der Verwendung von Dendrimern als Stabilisatoren für Goldnanopartikel soll die perfekte Struktur der Dendrimere eine bessere Kontrolle über die Nanopartikel als solche (z. B. verbesserte Kontrolle über die Größenverteilung), ihren Funktionalisierungsgrad und die Bildung von Hybridmaterialien ermöglichen. Grundsätzlich sind die in Abb. 25 gezeigten drei Architekturen denkbar, mit denen Dendrimere Goldnanopartikel stabilisieren können. Zum einen können die im Inneren von Dendrimern gebildeten Kavitäten zur Inkapsulierung von Nanopartikeln genutzt werden. Zum anderen ermöglicht die große Anzahl von Funktionalitäten an der Peripherie des Dendrimers das Anbinden an die Oberfläche von Nanopartikeln. Als dritte Möglichkeit können Nanopartikel quasi den Kern der Dendrimere bilden, indem sie an die Oberfläche der Dendrone über ihre terminale Funktionalität gebunden werden. In diesem Fall werden die Dendrone also wie ganz normale monodentate Liganden eingesetzt.

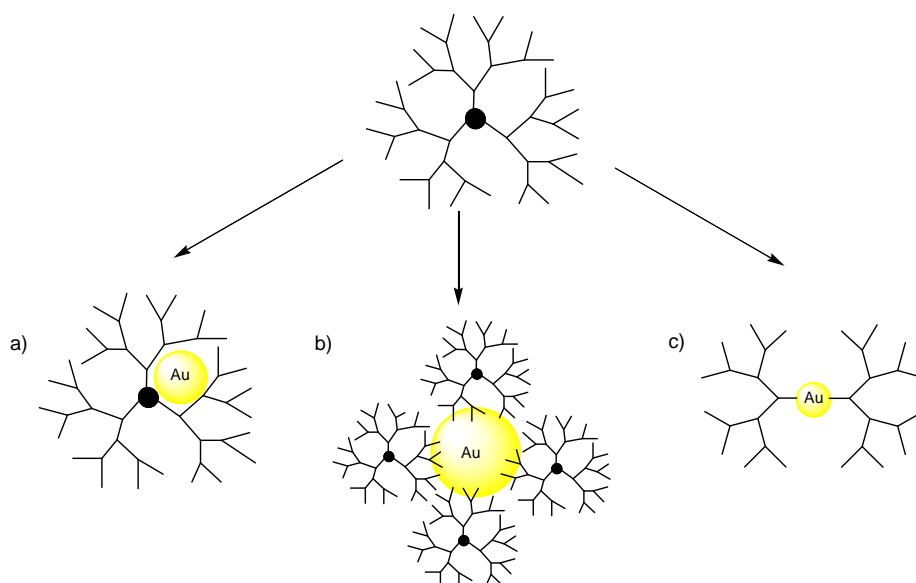


Abb. 25: Goldnanopartikel-Dendrimer-Hybridmaterialien

Die meisten Goldnanopartikel-Dendrimer-Hybridmaterialien wurden mit PAMAM- (Poly(amidoamin)) Dendrimern hergestellt. Werden Goldnanopartikel in Gegenwart von PAMAM-Dendrimern reduktiv aus Goldsalzen synthetisiert, so stabilisieren die terminalen Aminogruppen die Goldnanopartikel und es entstehen Hybridmaterialien des

in Abb. 25 b) gezeigten Typs.^{[165][166]} Derartige Goldnanopartikel sind allerdings nur in Lösung und unter einem großen Überschuss an Dendrimeren stabil.^[167] Grund hierfür ist die geringe Bindungsstärke zwischen den Aminogruppen und den Goldatomen. Deshalb lag es nahe, die Dendrimeroberfläche mit Thiolfunktionalitäten auszurüsten, um eine bessere Stabilisierung der Goldnanopartikel zu erreichen. Chechik et al. konnte die gewünschte Thiolfunktionalität auf der Oberfläche von PAMAM-Dendrimeren durch eine Reaktion der terminalen Aminogruppen mit dem in Abb. 26 gezeigten Reagenz *N*-Hydroxysuccinimidyl-3-mercaptopropanoat einführen.^[167]

Tatsächlich erwiesen sich die thiolmodifizierten PAMAM-Dendrimere als gute Stabilisatoren für Goldnanopartikel. Bei vollständiger Funktionalisierung aller terminalen Aminogruppen mit Thiolen zeigten allerdings Lösungen dieses Hybridmaterials eine starke Tendenz zur Ausbildung von unlöslichen Gelen.^[167] Die Autoren führten dies entweder auf eine Oxidation der Thiolgruppen zu Disulfiden oder der Ausbildung einer unlöslichen Konformation des Hybridmaterials zurück. Deshalb funktionalisierten sie in

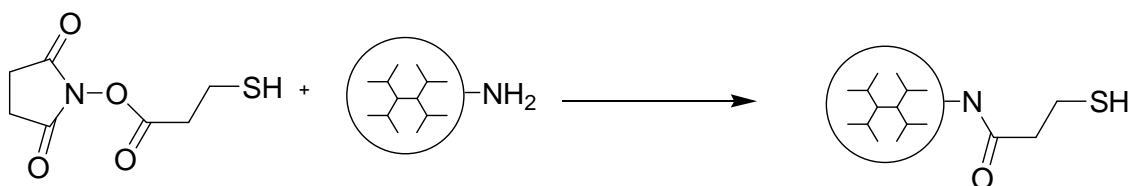


Abb. 26: Funktionalisierung der terminalen Aminogruppen mit Thiolgruppen^[167]

den nachfolgenden Ansätzen die Aminogruppen nur noch unvollständig mit Thiolgruppen (20 % bzw. 10 %). Die dabei erhaltenen Dendrimere zählen zu den effizientesten Stabilisatoren von Goldnanopartikeln überhaupt. So konnten bereits bei einem Dendrimer Goldnanopartikel Verhältnis von 120:1 dauerhaft stabile Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von 1-3 nm erhalten werden. Mit XPS-Messungen konnten die Autoren ungebundene von gebundenen Goldatomen auf der Oberfläche der Goldnanopartikel unterscheiden. Das Fehlen von Signalen der freien ungebundenen Thiolgruppen deutete daraufhin, dass die Dendrimere auf der Goldnanopartikeloberfläche ihre Konformation so anpassten, dass eine maximale Anzahl von Goldthiolkontakten gebildet wurde. Dendrimere auf der Nanopartikeloberfläche bildeten im Gegensatz zu den hochgeordneten Alkanthiolschichten eine flexible und permeable Schicht, was interessante Anwendungen im Sensorbereich erwarten lässt. Ebenfalls mit PAMAM-Dendrimeren wurden Nanohybridmaterialien des in Abb. 25 a) gezeigten Typus

synthetisiert, bei denen die Goldnanopartikel sich in inneren Kavitäten des Dendrimers bildeten.^[168] Derartig stabilisierte Nanopartikel eignen sich besonders für Anwendungen in der Katalyse. Die Partikel werden vorwiegend durch die sterische und räumliche Begrenzung der Kavitäten stabilisiert, so dass ein beträchtlicher Anteil der Nanopartikeloberfläche frei und unpassiviert vorliegt.^[169] Hierdurch kann dann eine hohe katalytische Aktivität der Nanopartikel gewährleistet werden. In einem solchen katalytischen System kann der Zugang zu den Nanopartikeln durch die Dendrimere kontrolliert werden.^[170]

Die Bildung der Goldnanopartikel in den Kavitäten der PAMAM-Dendrimere wurde erreicht, indem die primären terminalen Aminogruppen ($pK_a \sim 9.5$) selektiv gegenüber den inneren Aminogruppen ($pK_a \sim 5.5$) protoniert wurden.^[171] In der beschriebenen Synthese wurden zu der Dendrimerlösung gelöstes HAuCl_4 hinzugegeben, wobei die nicht protonierten inneren Stickstoffatome Au^{3+} -Ionen komplexierten. Die Zugabe einer NaBH_4 -Lösung führte zur Bildung der Goldnanopartikel in den Kavitäten des Dendrimers. Alternativ zu der selektiven Protonierung der terminalen Aminogruppen wurden diese mit nicht komplexierenden Funktionalitäten ausgerüstet. Dabei wurde im Fall der hydroxylterminierten PAMAM-Dendrimere festgestellt, dass die Au^{3+} -Ionen die Hydroxylgruppen zu Ketonen oxidierten und dabei selbst reduziert wurden.^[172] Die Folge dieser zusätzlichen Redoxreaktion waren zu große Goldnanopartikel, die nicht mehr in der Kavität eines einzelnen Dendrimers Platz fanden.

Die mit PAMAM-Dendrimern gewonnenen Ergebnisse trugen dazu bei, weitere thiol-funktionalisierte Dendrimere und Dendrone zur Stabilisierung von Goldnanopartikeln zu verwenden. Insbesondere Dendrone, die am fokalen Endpunkt funktionalisiert waren, rückten in das Interesse der Forschung.^{[173][174][175]} Man hoffte mit Hilfe spezifischer Metall-Dendron Wechselwirkungen die Reaktivität der Metallzentren zu steuern. Damit sollte die Stabilität und die Größenverteilung von Goldnanopartikeln gezielt eingestellt und reguliert werden. Die Goldnanopartikel stellten in diesen Ansätzen wie Abb. 27 zeigt den Kern dar, der die einzelnen Dendronsegmente zu einem Dendrimer mit metallischem Kern verknüpft. Ein erfolgreiches Beispiel hierfür sind am fokalen Endpunkt stabilisierte Fréchet-Dendrone, bei denen mit der zweiten Generation G2 nahezu monodisperse Goldnanopartikel mit einer Größe von 2.4 ± 0.2 nm erhalten wurden.^[176] Damit sollte die Stabilität und die Größenverteilung von Goldnanopartikeln gezielt eingestellt und reguliert werden.

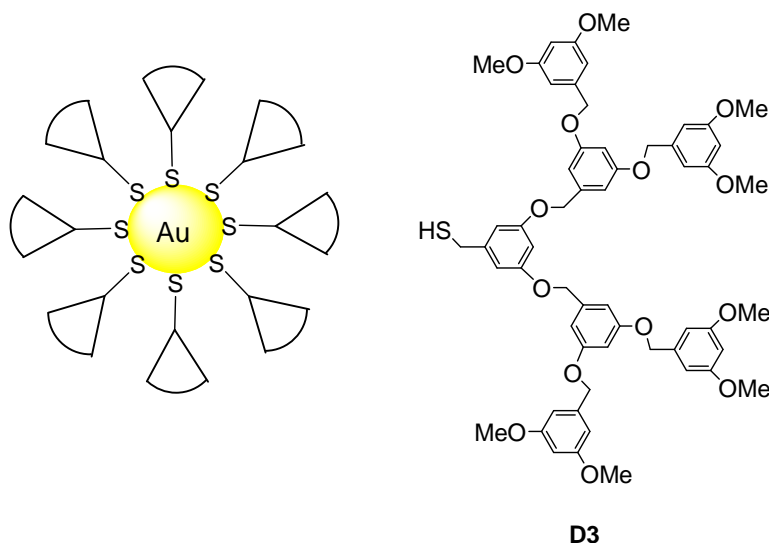


Abb. 27: Goldnanopartikel mit Fréchet-Dendronen, die am fokalen Endpunkt eine Thiolgruppe tragen

Eine Veränderung des molaren Verhältnisses G2 zu $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ veränderte die Größe der Goldnanopartikel nicht. Daraus schlossen die Autoren, dass die verwendeten Dendronen zweiter Generation genau die passenden geometrischen Dimensionen („magic size“) zum Erzielen monodisperser Goldnanopartikel hatten. Tatsächlich ergaben weitere Generationen desselben Dendrons im Verhältnis zur zweiten Generation breitere Größenverteilungen (3.1 ± 0.6 nm für D3, 2.8 ± 0.3 nm für D1). Unabhängig von der verwendeten Generation wiesen die Dendron-stabilisierten Goldnanopartikel eine bemerkenswerte Stabilität auf und konnten im festen Zustand eine Nacht lang ohne Aggregation auf 160°C erhitzt werden.

Einen völlig neuen Ansatz zur Herstellung von Goldnanopartikel-Dendrimer-Hybridmaterialien, bei denen die Architektur noch unbekannt ist, eröffneten Vögtle et al. mit der Synthese des in Abb. 28 gezeigten dendritischen Phasentransferkatalysators.^[177] Dabei transferiert das gezeigte Molekül nicht nur $[\text{AuCl}_4]^-$ -Ionen als Kontaktionenpaar in die organische Phase, sondern ist gleichzeitig auch der Stabilisator für die sich bildenden Goldnanopartikel. Mit derartigen Systemen könnte in Zukunft eine genaue Einstellung der Größe und Form der Goldnanopartikel möglich sein, da sich bildende Nanopartikel von Anfang an direkt am Stabilisatormolekül befinden.

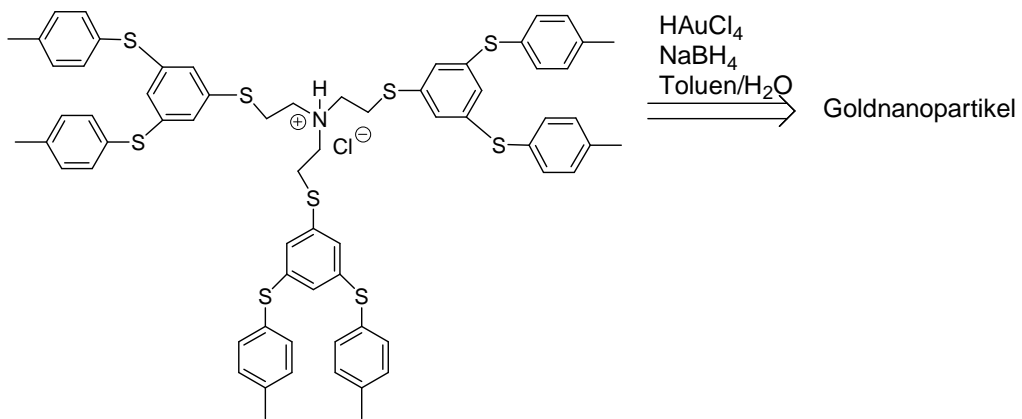


Abb. 28: Dendritischer Phasentransferkatalysator nach Vögtle et al.^[177]

4 Ergebnisse und Diskussion

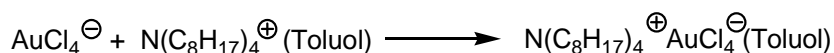
4.1 Darstellung der Nanopartikel

4.1.1 Synthese der Goldnanopartikel

Als erstes Modellsystem zur freien radikalischen Oberflächenpolymerisation von Nanopartikeln wurden 4-Vinylthiophenol-stabilisierte Goldnanopartikel hergestellt.

4-Vinylthiophenol konnte nicht als Substanz isoliert und zur Immobilisierung auf der Goldnanopartikeloberfläche eingesetzt werden, da dieses bei Raumtemperatur und unter Lichteinwirkung instabil war. Untersuchungen von Nuyken et al. ergaben, dass 4-Vinylthiophenol bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten durch die Addition der Thiolgruppen an die C,C-Doppelbindung polymerisierte, wobei Oligomere bzw. Polymere des Typs $[-CH_2-CH_2-Ph-S-]_n$ entstanden.^[178] Deshalb wurde als Syntheseäquivalent für 4-Vinylthiophenol 1,2-Bis(vinylphenyl)disulfid eingesetzt, das unter den reduktiven Immobilisierungsbedingungen freies 4-Vinylthiophenol bildete. Ähnliche Synthesen von Thiol-stabilisierten Goldnanopartikeln über das korrespondierende Disulfid wurden bereits in der Literatur beschrieben: So berichteten Yonezawa et al. von 4-Thiobis-(*N*-propyl-*O,O'*-ditetradecanoyl)-L-glutamat stabilisierten Goldnanopartikeln, die über das korrespondierende Disulfid nach einem konventionellen Brust-Schiffrin-Protokoll hergestellt wurden.^[179] Die mit 4-Vinylthiophenol-stabilisierten Goldnanopartikel wurden ebenfalls in ähnlicher Weise in einem Zwei-Phasensystem nach Brust-Schiffrin hergestellt. Dazu wurde in Wasser gelöste $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ durch den Phasentransferkatalysator Tetra-*n*-octylammoniumbromid (TOABr) in die organische Toluolphase transferiert. Der Transfer des Goldsalzes in die organische Phase erfolgte wie Abb. 29 zeigt durch die Bildung eines Salzes mit dem quaternären Ammoniumion, das in der unpolaren organischen Phase dann als Kontaktionenpaar vorlag. Anschließend wurde 1,2-Bis(4-vinylphenyl)disulfid zur organischen Phase hinzugefügt. Zutropfen einer wässrigen $NaBH_4$ -Lösung reduzierte die $[AuCl_4]^-$ -Ionen zu Goldnanopartikeln, die durch das in situ gebildete 4-Vinylthiophenol stabilisiert wurden. Durch das Ausführen der Synthese in einem Zwei-Phasensystem fand die Reduktion des Goldsalzes diffusionskontrolliert an der Phasengrenzfläche zwischen wässriger und organischer Phase statt. Durch diese Kontrolle der Reduktionsrate wurde ein kontrollier-

A) Phasentransfer



B) Reduktion

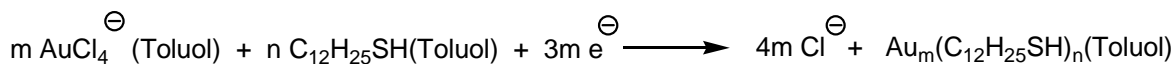


Abb. 29: Bildung von Goldnanopartikeln nach Brust-Schiffrin^[67]

tes Wachstum der Goldnanopartikel ermöglicht, da über die Reduktionsrate die Nukleierung im Verhältnis zur Wachstumsgeschwindigkeit gesteuert wurde. Die Synthese des benötigten 1,2-Bis(4-vinylphenyl)disulfid erfolgte in der in Abb. 30 gezeigten vierstufigen Synthese und wird in Abschnitt 4.2.3 diskutiert.

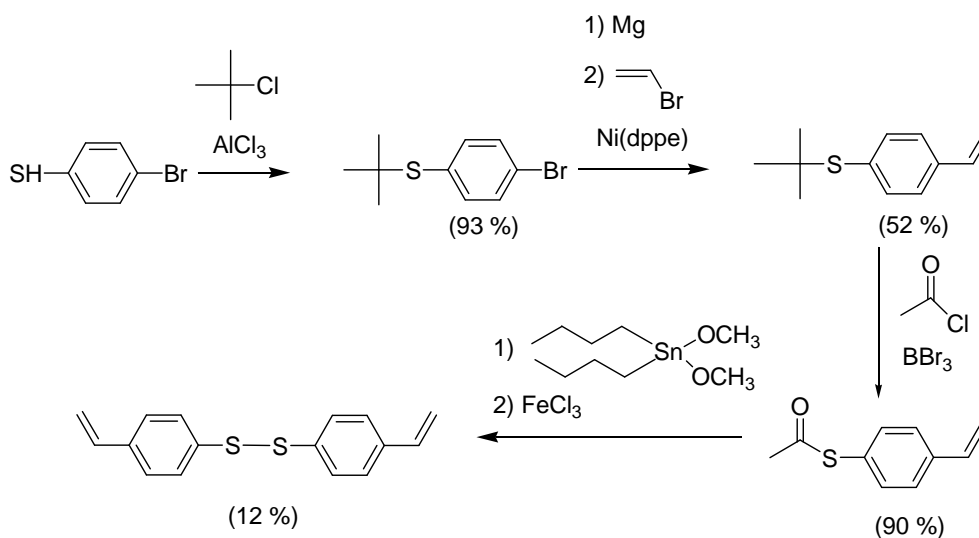


Abb. 30: Syntheschema von 1,2-Bis(4-vinylphenyl)disulfid

Die erhaltenen 4-Vinylthiophenol-stabilisierten Goldnanopartikel wurden durch Entfernen des Toluols unter vermindertem Druck zusammen mit dem Phasentransferkatalysator TOABr als schwarzes Pulver isoliert. Auf diese Weise isolierte Goldnanopartikel waren über Monate im Kühlschrank ohne Aggregation lagerbar und behielten ihre Dispergierbarkeit in organischen Lösungsmitteln mittlerer Polarität wie THF bei. TEM Aufnahmen und dynamische Lichtstreuung belegten die in Abb. 31 gezeigte Bildung von Goldnanopartikeln im Größenbereich von 2-5 nm. In Übereinstimmung mit anderen

Berichten über Arenthiol-stabilisierte Goldnanopartikel^[180] zeigten diese typische Eigenschaften von Arenthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln. So wiesen diese eine viel größere Polarität als die bekannten Alkylthiol-stabilisierten Goldnanopartikel auf und waren im Gegensatz zu diesen auch nicht in unpolaren organischen Lösungsmitteln wie *n*-Hexan dispergierbar. Versuche, den Phasentransferkatalysator durch Ausfällen und Waschen der Goldnanopartikel aus Methanol zu entfernen, verliefen zwar positiv, lieferten aber in Übereinstimmung mit Literaturdaten instabile Goldnanopartikel, die eine hohe Tendenz zur Aggregation besaßen.^[180]

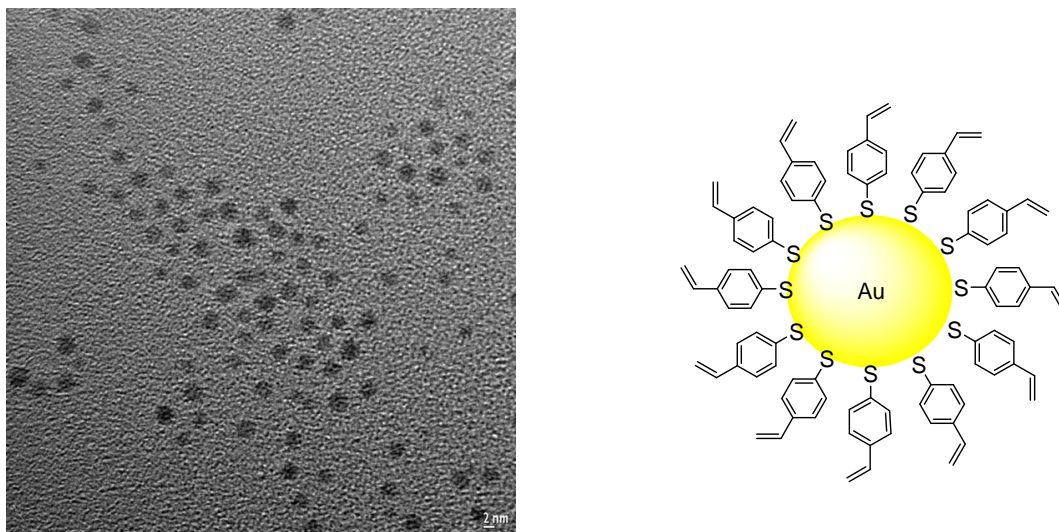


Abb. 31: TEM und Schemabild 4-Vinylthiophenol-stabilsierter Goldnanopartikel

Zur Synthese der in Abschnitt 4.5.3 beschriebenen Goldnanopartikel–Dendron-Konjugate und zu Vergleichszwecken wurden auch Dodecanthiol und 4-Dimethylaminopyridin-stabilisierte Goldnanopartikel nach dem Brust-Schiffrin-Protokoll hergestellt. Am besten von allen Partikeln konnten die Dodecanthiol-stabilisierten Goldnanopartikel vom anhaftenden Phasentransferkatalysator TOABr durch wiederholtes Waschen mit MeOH in der Zentrifuge gereinigt werden. Der Nachweis des TOABr geschah durch Färbung einer DC-Probe mit Dragendorffs-Reagenz und war nur im Fall der Dodecanthiol-stabilisierten Partikel negativ. Bei den Dodecanthiol-Partikeln waren in der in Abb. 32 gezeigten hochaufgelösten TEM-Aufnahme (bis einmillionenfache Vergrößerung) bereits die Gitterebenen des metallischen Goldatomkristallgitters erkennbar.

Die Synthese der 4-Dimethylaminopyridin-stabilisierten Goldnanopartikel erfolgte mit der Absicht, labile Partikel mit höherer Austauschrate für Thiole zu erzeugen, da Amine

grundsätzlich eine geringere Bindungsaffinität als Thiole für Goldoberflächen aufwiesen. Die Synthese dieser Nanopartikel erfolgte durch Reduktion des Kontaktionenpaares aus TOABr und $[\text{AuCl}_4]^-$ unter Brust-Schiffrin Bedingungen ohne weiteren Stabilisator. Dabei kam es zu einem teilweisen Ausfall der Goldnanopartikel als metallisches Goldpulver, was letztendlich zu geringen Ausbeuten an Goldnanopartikeln mit dieser Methode führte.

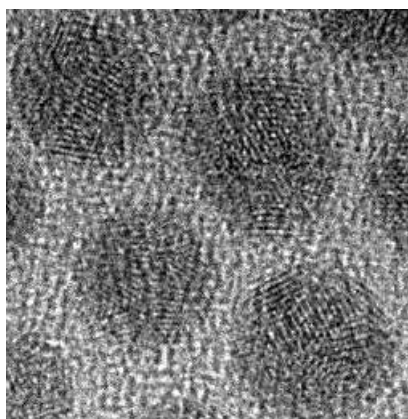


Abb. 32: Deutlich sichtbare Gitterebenen des Goldkristallgitters in Dodecanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln

Nach einer halben Stunde wurde die Reduktion planmäßig abgebrochen und die durch Phasentransferkatalysator stabilisierten Goldnanopartikel mit 4-Dimethylaminopyridin belegt. Die Stabilisierung der Goldnanopartikel erfolgte nach Untersuchungen von Gandubert und Lennox durch Ausbildung eines labilen Donor-Acceptor-Komplexes des Dimethylaminopyridins mit der Goldoberfläche in der in Abb. 33 gezeigten Art und Weise.^[181]

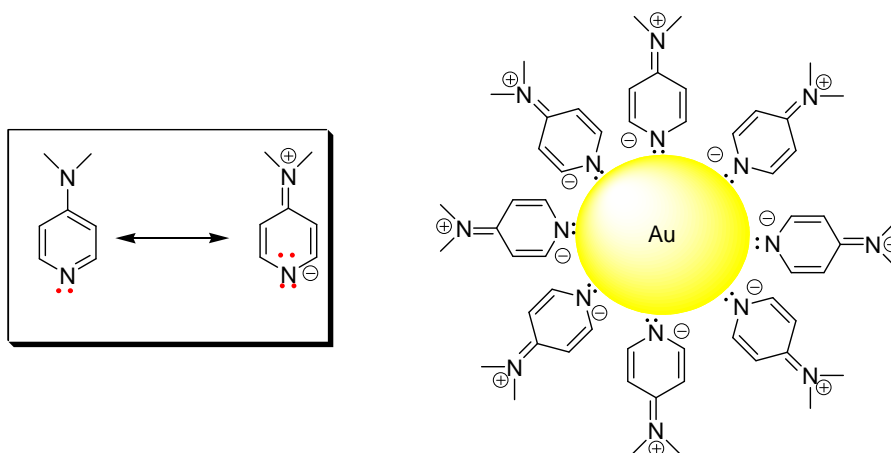


Abb. 33: Stabilisierung von Goldnanopartikeln mit 4-Dimethylaminopyridin^[178]

4.1.2 Synthese der TiO_2 -Nanopartikel

Analog zu den mit vinylischen Monomeren belegten Goldnanopartikeln wurden mit vinylischen Monomeren stabilisierte TiO_2 -Nanopartikel synthetisiert.

Die in Abb. 34 gezeigte Synthese der TiO_2 -Nanopartikel folgte einem Sol-Gel-Syntheseprotokoll, das in der Arbeitsgruppe Rehahn an der TU Darmstadt im Rahmen einer Kooperation mit der Ems-Chemie entwickelt wurde.^{[50][182]} Dabei wurde eine Dispersion von Tetrapropylorthotitanat in Dimethylacetamid unter kontrollierten Bedingungen im sauren Milieu mit Wasser hydrolysiert.

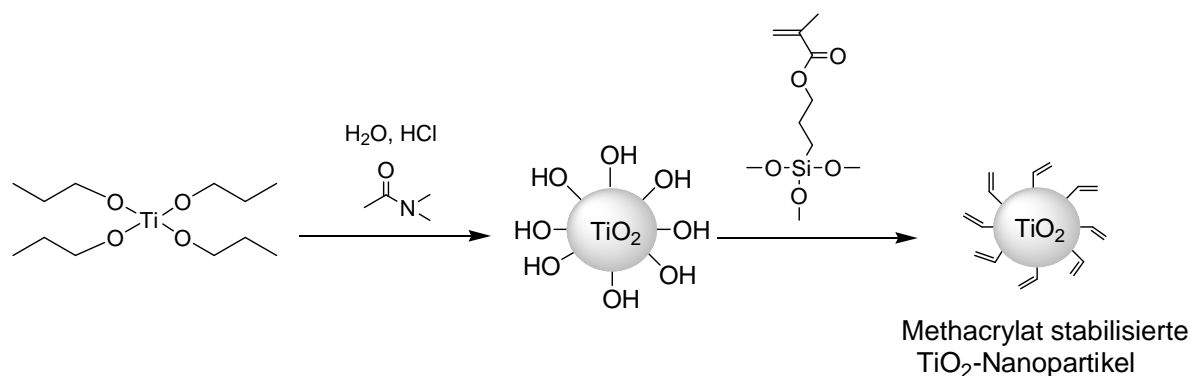


Abb. 34: Syntheschema zur Herstellung der Methacrylat-stabilisierten TiO_2 -Nanopartikel

Durch 30 min Rühren bei Raumtemperatur und 30 min bei 70 °C wurde 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) auf die Oberfläche der TiO_2 -Nanopartikel aufkondensiert. Durch Entfernen des Lösungsmittels wurde zunächst nur ein Gel erhalten. Erneutes Aufschlämmen des Gels in CH_2Cl_2 sowie mechanisches Zerkleinern führten erst nach mehrtägigem Trocknen im Vakuum zu dem in Abb. 35 gezeigten staubenden pulvrigen Feststoff.

Im Gegensatz zu den Goldnanopartikeln wiesen die erhaltenen TiO_2 -Nanopartikel in der in Abb. 36 a) gezeigten TEM-Aufnahme eine breitere Größenverteilung im Bereich von 4-20 nm auf. Teilweise waren auch Aggregate zu erkennen. Die in Abb. 36 b) gezeigte dynamische Lichtstreuungsmessung konnte die bimodale Größenverteilung ebenfalls bestätigen und zeigte, dass Partikel im Bereich von 3-5 nm sowie zwischen 10-20 nm vorlagen. Die bimodale Größenverteilung könnte prinzipiell aber auch daher rühren, dass MEMO-stabilisierte TiO_2 -Nanopartikel durch kleine SiO_2 -Nanopartikel verunreinigt waren,

die in einer Nebenreaktion durch Hydrolyse des MEMO bei der Fixierreaktion entstanden.



Abb. 35: Foto von kristallinen TiO₂-Nanopartikeln

So ist anzunehmen, dass nicht auf der Oberfläche fixierte MEMO-Moleküle zu kleinen SiO₂-Nanopartikeln mit einer organischen Methacryloxypropyloberfläche reagierten. Röntgenweitwinkelaufnahmen im Bereich von $2\theta=10-90^\circ$ zeigten keine scharfen Signale, die auf kristalline Bereiche von Anatas oder Rutil hingedeutet hätten. Damit waren die TiO₂-Nanopartikel amorph. Lediglich im Bereich von $15-25^\circ$ war ein stark verbreiteter Halo zu erkennen, der von der Streuung der Röntgenstrahlung an Ti-O-Ti-Bindungen herrührte.

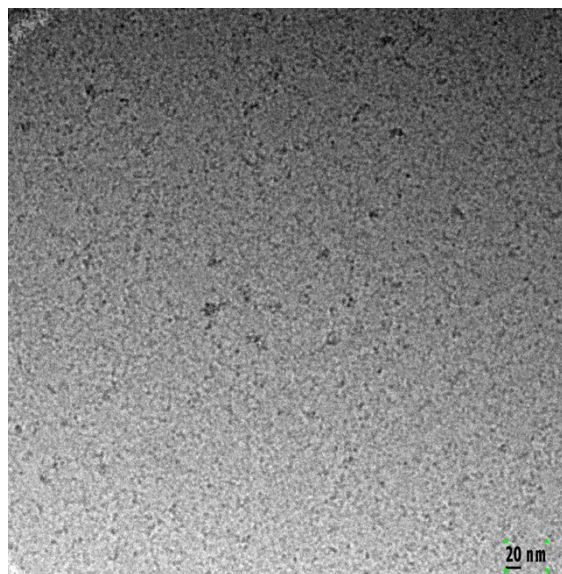
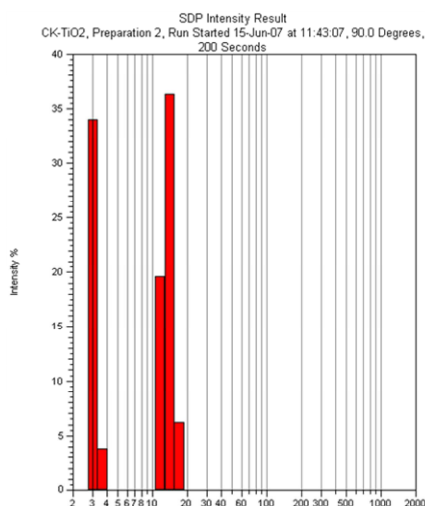


Abb. 36: a) DLS der TiO₂-Nanopartikel, b) TEM-Aufnahmen der TiO₂-Nanopartikel

Bei der durchgeführten Synthese der TiO_2 -Nanopartikel waren die Faktoren Wassergehalt, Säurekonzentration sowie das Lösungsmittel Dimethylacetamid von entscheidender Bedeutung. Generell hydrolysieren Tetraalkylorthotitanate erheblich schneller als die entsprechenden Tetraalkylorthosilikate.^[53] Deshalb ist eine genaue Kontrolle und Einstellung von Sol-Gel-Prozessen, die zu TiO_2 -Nanopartikeln führen im Vergleich zu SiO_2 -Nanopartikeln deutlich erschwert. Bisher wurden TiO_2 -Nanopartikel meist in Ethanol-Wassergemischen durch Hydrolyse von TiCl_4 oder entsprechenden Tetraalkylorthotitanaten hergestellt.^[183] In neutralen Ethanol-Wassergemischen hängt der Ablauf des Sol-Gel-Prozesses und damit die Partikelgröße überwiegend vom Wassergehalt ab, wobei ein höherer Wassergehalt in der Regel zu größeren Partikeln führt. Zwar ist es möglich, unter bestimmten Bedingungen mit diesem System Nanopartikel zu erhalten, meist schließen sich diese aber zu Mikro- TiO_2 -Partikeln zusammen.

Eine wesentlich kontrolliertere Bildung von TiO_2 -Nanopartikeln wurde durch die Synthese in HCl sauren Ethanollösungen erreicht. Durch Hydrolyse entsteht aus den Tetraalkylorthosilikaten die Orthotitansäure $\text{Ti}(\text{OH})_4$, die dann durch Protonierung in Ionen wie $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ und $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ übergehen.^{[184][185]} Detaillierte kinetische Untersuchungen zeigten, dass die zugegebene Säure als Katalysator wirkt und die Hydrolyse gegenüber Kondensationsreaktionen fördert.^[186] Durch die Bildung von Ionen wird zudem die Partikelagglomeration durch Abstoßungskräfte zwischen den geladenen Teilchen verhindert. In den aus der Dissertation von Fadel übernommenen Versuchsbedingungen regulierte die eingesetzte Salzsäure aber nicht nur die Hydrolysegeschwindigkeit, sondern fungierte auch als Vermittler zwischen Tetrapropylorthotitanat und Dimethylacetamid. Tetrapropylorthotitanat war nämlich nicht mit Dimethylacetamid mischbar. Erst durch Säurezugabe entstanden in Dimethylacetamid lösliche Kationen wie $\text{Ti}(\text{OPr})_3^+$. Diese stabilisierten daraufhin die entstehenden TiO_2 -Nanopartikel. Der Ablauf der Synthese konnte mit bloßem Auge durch das Verschwinden der Trübung verfolgt werden. Nach 45 Minuten war alles Tetrapropylorthotitanat umgesetzt und eine völlig klare, transparente Dispersion von TiO_2 -Nanopartikeln entstanden. Fadel beschrieb in seiner Dissertation eine starke Abhängigkeit der TiO_2 -Nanopartikelbildung von der eingesetzten Wasser- und Säuremenge. In der Literatur wurden für die Bildung von TiO_2 -Nanopartikeln in HCl saurem Ethanol fünf Hauptfaktoren, nämlich das Alkoxid/Wasser-Verhältnis, die Säuremenge, das Verhältnis Säure zu Alkoxid/Wassermenge, die Temperatur und die Zugabegeschwindigkeit genannt.^[186] Im Vergleich zu diesen immer noch recht schwer einstellbaren Bedingungen war die

verwendete TiO₂-Nanopartikelsynthese durch die Verwendung von Dimethylacetamid als Lösungsmittel weiter vereinfacht worden. Aus der Hydrolyse von Orthosilikaten ist bekannt, dass schwach nukleophile Lösungsmittel wie Dimethylformamid an die entstehenden Siliciumkationen koordinieren können.^[187] Deshalb ist davon auszugehen, dass Dimethylacetamid nicht nur eine Funktion als Lösungsmittel einnahm, sondern auch als schwacher Ligand an Ionen wie Ti(OPr)₃⁺-Kationen koordinierte. Da Titanionen nach dem Hart-Weich-Prinzip^[188] eher eine harte Lewis-Säure sind, erfolgte die Koordination des Dimethylacetamids eher über die Carbonylgruppen als über die Stickstoffatome, so dass ein möglicher Komplex zum Beispiel die in Abb. 37 gezeigte Zusammensetzung haben könnte. Die lockere Bindung zweier weiterer Dimethylacetamidmoleküle ist ebenfalls wahrscheinlich, da so die bevorzugte Koordinationszahl sechs von Ti(IV)-Ionen erreicht werden kann.^[188]

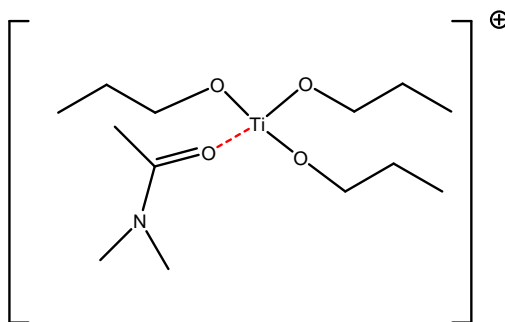


Abb. 37: Möglicher Komplex aus Dimethylacetamid und Ti(OPr)₃⁺-Kationen

Durch die erwähnte Zugabe von MEMO gingen die oberflächengebundenen Hydroxylgruppen Kondensationsreaktionen mit den Methoxysilangruppen ein. Im günstigsten Fall lief die Kondensationsreaktion mit allen drei Methoxyfunktionalitäten ab. Die erhaltenen Dimethylacetamid Dispersionen von MEMO geschützten TiO₂-Nanopartikeln blieben im Gegensatz zu den ungeschützten TiO₂-Nanopartikeln wochenlang stabil, ohne dass es zur Bildung eines Gels kam. Bisher wurden genaue Untersuchungen der Besetzungsdichte der Partikeloberflächen mit MEMO nicht durchgeführt. Fadel belegte aber für die in dieser Arbeit synthetisierten TiO₂-Nanopartikel, dass die eingesetzte MEMO-Menge für eine durchgängige monomolekulare Schicht auf der Nanopartikeloberfläche ausreicht.^[53] Aufgrund der in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen unvollständigen Oberflächenpolymerisation wurden eine Reihe von NMR- sowie TGA-Untersuchungen durchgeführt, die auf eine eher geringe

Besetzungsdichte mit MEMO schließen ließen. Die in Abb. 38 dargestellte Abbaukurve der TiO_2 -Nanopartikel zeigt einen dreistufigen Abbau, der in der 1. Ableitungsfunktion besonders gut zu erkennen ist. Insgesamt machen die bis 400 °C abbaubaren organischen Anteile rund 45 % aus.

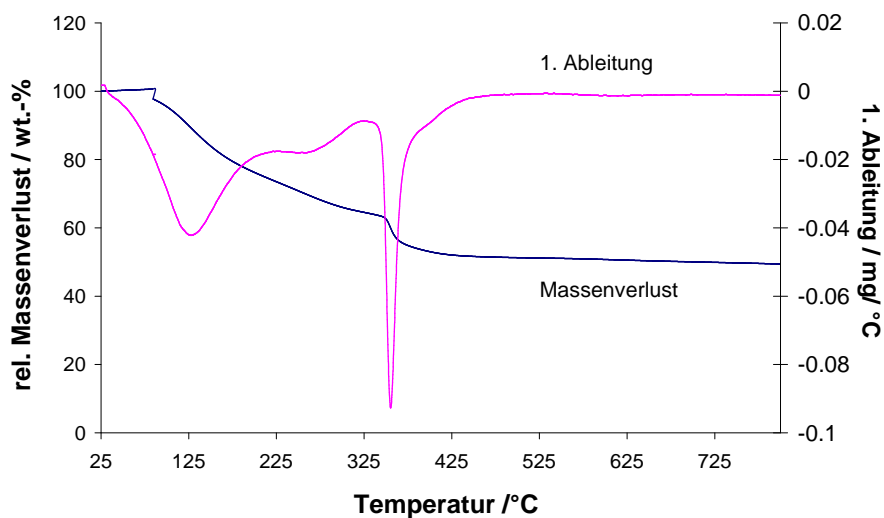


Abb. 38: TGA von MEMO-stabilisierten TiO_2 -Nanopartikeln wobei die obere Kurve die 1. Ableitung zeigt.

Dabei kam es schon im Bereich von 50-183 °C zu einem Masseverlust von rund 25 %, was unerwartet war, da die betreffende Probe mehrere Tage bei 30-40 °C am Ölpumpenvakuum getrocknet worden war. Die Vermutung, dass die Probe noch große Mengen des in der Synthese eingesetzten Lösungsmittels Dimethylacetamid ($K_p = 164\text{-}166\text{ °C}$)^[189] enthielt, konnte durch das in Abb. 39 gezeigte ^1H -NMR Spektrum belegt werden.

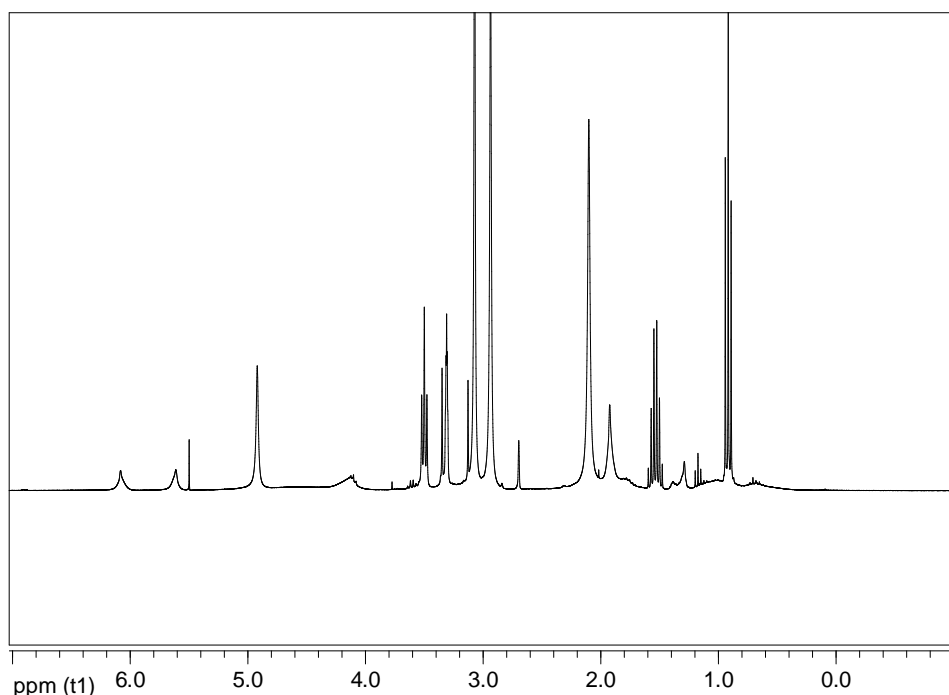


Abb. 39: ^1H -NMR der MEMO-stabilisierten TiO_2 -Nanopartikel in d_4 -MeOH

Neben den Signalen des MEMO-Moleküls waren deutlich die Protonensignale des Dimethylacetamids bei 1.94, 2.94 sowie 3.07 ppm zu erkennen.

4.1.3 Synthese von 1,2-Bis(4-vinylphenyl)disulfid

Die Synthese des literaturunbekannten 1,2-Bis(4-vinylphenyl)disulfid erfolgte nach einer umfangreichen Synthesepanung in einer vierstufigen Synthese aus 4-Bromthiophenol. Die Bildung des Disulfids erfolgte dabei als letzter Schritt durch Reaktion von S-4-Vinylphenylthioacetat mit Dialkoxybutylstannan. Mit dieser Synthesestrategie werden durch die Reaktivität der Disulfide bedingte Nebenreaktionen umgangen. So ist bekannt, dass Disulfide in Palladium katalysierten Heckreaktionen effektive Katalysatorgifte darstellen.^{[190][191]} Deshalb wurden C,C-Kupplungsreaktionen wie Heck- oder Stille-Kupplungen aus 1,2-Bis(phenyldisulfid)derivaten nicht in Erwägung gezogen. Aufgrund der in Abschnitt 4.1.1 diskutierten Instabilität von 4-Vinylthiophenol kam auch eine Oxidation dieses Bausteines zum gewünschten Produkt nicht in Betracht.

Deshalb erfolgte die Synthese des Disulfids aus einem geschützten Thiol als Schlüsselschritt. Allerdings sind nur wenige Schutzgruppen bekannt, die eine direkte Synthese des Disulfids aus einem entsprechend geschützten Thiol zulassen. Beispielsweise werden in einigen Veröffentlichungen S-Acetyl geschützte Thiole direkt zu den entsprechenden Disulfiden umgesetzt. So setzten Meshram Clayfen,^[192] Jaesung et al. auf einem Kationenaustauscher immobilisiertes NiB_2 ^[193] und Sato et al. Dialkoxydibutylstannane^[194] zur Synthese von Disulfiden aus S-Ethanthioaten ein. Damit war als wichtiges Intermediatmolekül eines möglichen Syntheseweges S-4-Vinylphenylethanthioat identifiziert. Aus der Literatur waren vier unterschiedliche Synthesewege dieses Moleküls bekannt. Bereits 1956 synthetisierten Overberger et al. dieses Molekül in einer fünfstufigen Synthese ausgehend von 4-Aminoacetophenon.^[195] In jüngster Zeit wurde S-4-Vinylphenylthioacetat als ein interessanter Synthesebaustein für die molekulare Elektronik identifiziert.^{[196][197]} Deshalb wurden neue und einfachere Synthesen entwickelt. So benutzten Flatt et al. eine Stille-Kupplung um 4-Iodphenylthioacetat mit Tributylvinylzinn zum S-4-Vinylphenylthioacetat umzusetzen.^[198] Blaszczyk et al. setzten S-*tert*-Butylthiostyrol durch einen Austausch der S-*tert*-Butylschutzgruppe mit Acetylchlorid, Essigsäure und Brom zum gewünschten S-Acetyl geschützten Produkt um. Die Strategie des Austausches der *tert*-Butylschutzgruppe gegen die Acetylschutzgruppe wurde in der vorliegenden Arbeit übernommen, wobei hier allerdings der Austausch mit Acetylchlorid und Bortribromid durchgeführt wurde.^{[199][200]}

Damit konnte im Syntheschema die relativ stabile und einfach einfühbare *tert*-Butylschutzgruppe eingesetzt werden. Aufgrund der Stabilität der Schutzgruppe war zu erwarten, dass Metallkatalysatoren nicht zu inaktiven Thiolaten umgesetzt werden würden, so dass nun die gesamte Palette der C,C-Kupplungsreaktionen zur Verfügung stand. Gewählt wurde eine Nickel katalysierte Kumada-Kupplung der Grignard Verbindung aus S-*tert*-Butylthiobrombenzol mit Vinylbromid, die auch tatsächlich nahezu quantitativ ablief (Rohausbeute > 90 %). Mit der Einführung der *tert*-Butylschutzgruppe mittels AlCl_3 und *tert*-Butylchlorid ergab sich somit die in Abb. 30 gezeigte Synthese von 1,2-Bis(4-vinylphenyl)disulfid ausgehend von 4-Bromthiophenol. Als entscheidender Faktor für das Gelingen der Austauschreaktion der Schutzgruppe wurde der rechtzeitige Abbruch der Reaktion mit möglichst sofortiger Aufarbeitung identifiziert. Wurde die Reaktion nicht rechtzeitig abgebrochen, kam es zu einer massiven Bildung von Nebenprodukten wie der in Abb. 40 gezeigte Vergleich der GC-Chromatogramme nach einer Reaktionsdauer von 30 min und 2 h zeigt. Als entscheidender Faktor für das Gelingen

gen der Austauschreaktion der Schutzgruppe wurde der rechtzeitige Abbruch der Reaktion mit möglichst sofortiger Aufarbeitung identifiziert. Wurde die Reaktion nicht rechtzeitig abgebrochen, kam es zu einer massiven Bildung von Nebenprodukten wie der in Abb. 40 gezeigte Vergleich der GC-Chromatogramme nach einer Reaktionsdauer von 30 min und 2 h zeigt. Aus den GC-Chromatogrammen wird aber auch deutlich, dass es sich bei der Umsetzung zum gewünschten Produkt um eine sehr schnelle Reaktion handelte. Bereits nach 30 min war das Edukt abreagiert, so dass eine längere Reaktionsdauer nicht nötig war.

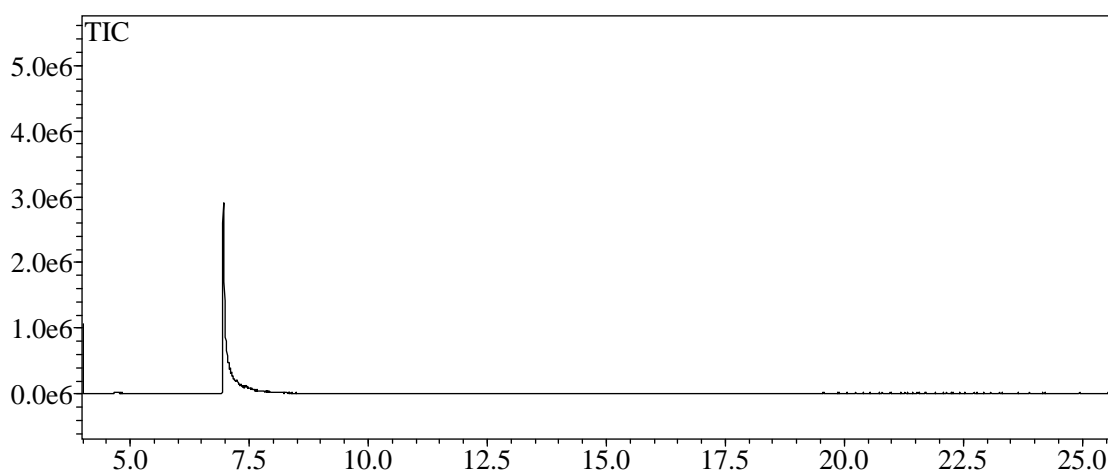


Abb. 40 A: GC-Chromatogramm der Austauschreaktion bei einer Reaktionsdauer von 30 min

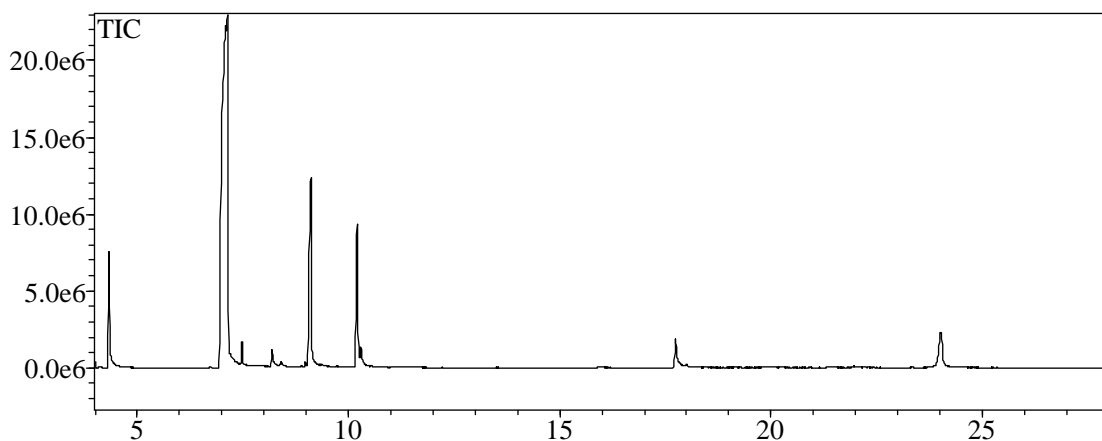


Abb. 40 B: GC-Chromatogramm der Austauschreaktion bei einer Reaktionsdauer von 2 h

Zwar ist der genaue Mechanismus der Austauschreaktion bisher nicht untersucht worden, aber es kann plausibel angenommen werden, dass der erste Schritt die Umkehrung der Einführung der *tert*-Butylschutzgruppe darstellt. Diese erfolgte mit der Lewis-Säure AlCl_3 und *tert*-Butylchlorid. Anzunehmen ist nun, dass die in der

Austauschreaktion verwendete Lewis-Säure BBr_3 diesen Prozess umkehrt, wobei die gebildeten *tert*-Butylkationen im Idealfall irreversibel als gasförmiges Isobuten dem System entzogen werden. Eine Rückreaktion des Thiols mit den *tert*-Butylkationen zum *S-tert*-Butylthioether ist zwar möglich, gleichzeitig werden aber - wie aus Friedel-Crafts Acylierungsreaktionen bekannt ist -^[201] aus Acetylchlorid und Lewis-Säuren Acyliumkationen generiert, die ebenfalls mit dem Thiol reagieren können. Allein schon aufgrund der größeren Menge an Acetylchlorid im Vergleich zu den *tert*-Butylschutzgruppen wird so nach und nach die *tert*-Butylschutzgruppe gegen die Acetylschutzgruppe ausgetauscht werden, wie Abb. 41 zeigt.

Das die Reaktion mit Acetylchlorid und Bortribromid zum Austausch der Schutzgruppe genutzt werden kann und nicht nur zu Acylierungsreaktionen am aromatischen Ring führte, ist auf den deaktivierenden Effekt des gebildeten Thioacetats zurückzuführen. Hierdurch ist ein elektrophiler Angriff des Acyliumkations stark erschwert. Deshalb ist eine Friedel-Crafts-Acylierung bei Aromaten mit stark deaktivierenden Substituenten wie Cyan- oder Carbonylgruppen nicht möglich, und bei der Acylierung eine Zweit- oder Polysubstitution nicht zu befürchten.

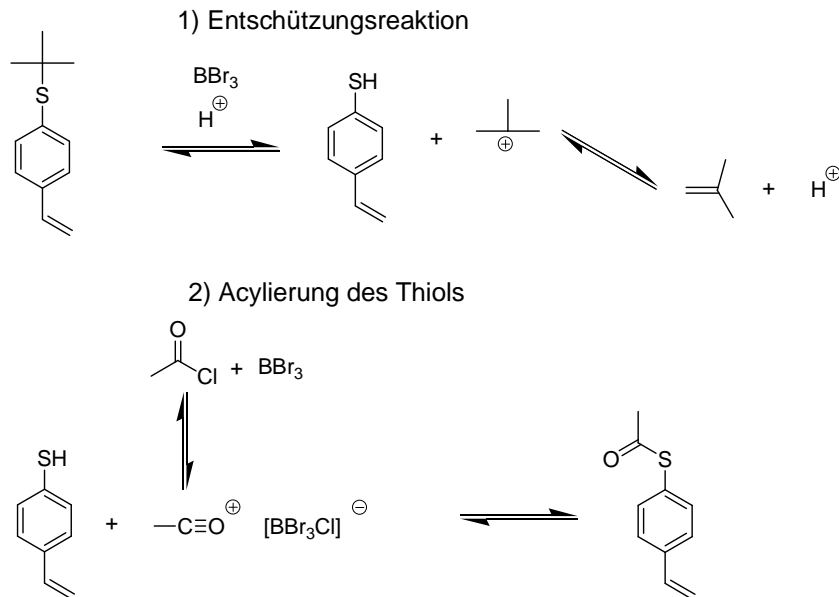


Abb. 41: Möglicher Mechanismus des Austausches der *S-tert*-Butylschutzgruppe gegen eine *S*-Acetyl-schutzgruppe

Denkbar wäre lediglich, dass es zu einer Friedel-Crafts-Acylierung des Eduktes 4-*S*-(*tert*-Butylthio)styrol kommt, was aber durch die GC-MS-Untersuchungen ausgeschlossen

werden konnte, da keines der registrierten Nebenprodukte die dazu nötige Masse von 234 g/mol aufwies. Als Erklärungsansatz für die beobachteten Nebenprodukte kommen deshalb Reaktionen an den Vinyl- und Thioesterfunktionalitäten in Frage. An der Vinylfunktionalität könnte es zu elektrophilen Additionsreaktionen von Acyliumkationen, HBr oder dem in Spuren vorhandenen Brom kommen, während beim Thioester eine Bromierungsreaktion am α -C Atom der Carbonylgruppe denkbar wäre. Tatsächlich konnte ein Nebenprodukt auch eindeutig als ein Bromierungsprodukt des gewünschten Produktes im GC-MS identifiziert werden, da das Molekülion genau die Masse eines zusätzlichen Bromatoms sowie das dazugehörige Isotopenmuster aufwies.

Die nachfolgende Kupplung des S-4-Vinylphenylthioacetats zum entsprechenden Disulfid bei gleichzeitigem Entfernen der Acetylenschutzgruppe wurde analog zu einer Synthesevorschrift von Sato et al. mit Dibutylzinn-dimethoxid durchgeführt.^[194] Der genaue Mechanismus der Umsetzung ist unbekannt, es kann aber vermutet werden, dass die zwei Methoxysubstituenten am Zinnatom durch Thiolfunktionalitäten substituiert werden, wie auch Sato et al. in ihren Veröffentlichungen postulierten.^[202] Das anschließend hinzugegebene FeCl_3 bewirkte als Oxidationsmittel daraufhin die Kupplung zum Disulfid. Freie Koordinationstellen am Zinn wurden dabei durch Chlorid gebunden. Tatsächlich konnte mit dieser Methode auf einfache Weise das gewünschte Disulfid erhalten werden. Das erhaltene Produkt war allerdings wie Abb. 42 zeigt mit stabilen zinnorganischen Verbindungen verunreinigt, die durch Säulenchromatographie nicht vollständig entfernt werden konnten. Anhand des Massenspektrums in Abb. 43 konnte die mengenmäßig größte zinnorganische Verbindung (80 %) als Tributylzinnchlorid identifiziert werden. Die Schwierigkeit organische Zinnverbindungen zu entfernen ist allgemein bekannt und wurde bereits in der chemischen Literatur breit diskutiert.^{[203][204][205]} Als Lösungsansatz wurde von Leibner et al. intensives Rühren der Reaktionsmischung mit einer wässrigen Kaliumfluorid-Lösung vorgeschlagen.^[205] Dabei sollte es zur Abtrennung der Zinnverbindungen durch die Bildung von schwerlöslichen Organozinnfluoridverbindungen kommen. Mit dem vorliegenden Rohprodukt wurde jedoch keine Abtrennung der Organozinnverbindungen beobachtet. Extraktion einer Acetonitril-Lösung des Rohproduktes mit *n*-Hexan sollte nach einer Vorschrift von Berge et al. zu einer Extraktion der Organozinnverbindungen in die *n*-Hexan Phase führen.^[203] Dies war aber mit dem vorliegenden Substrat nur teilweise der Fall, und führte zudem zu einem erheblichen Produktverlust, da das Produkt auch teilweise in die *n*-Hexan Phase extrahiert wurde. Die Verwendung einer Vorschrift, in der die etherische Produktlösung einmal über eine mit Kieselgel/KF (9:1) gefüllte Säule filtriert und anschließend auf einer

zweiten Säule mit demselben Säulenmaterial säulenchromatographisch getrennt

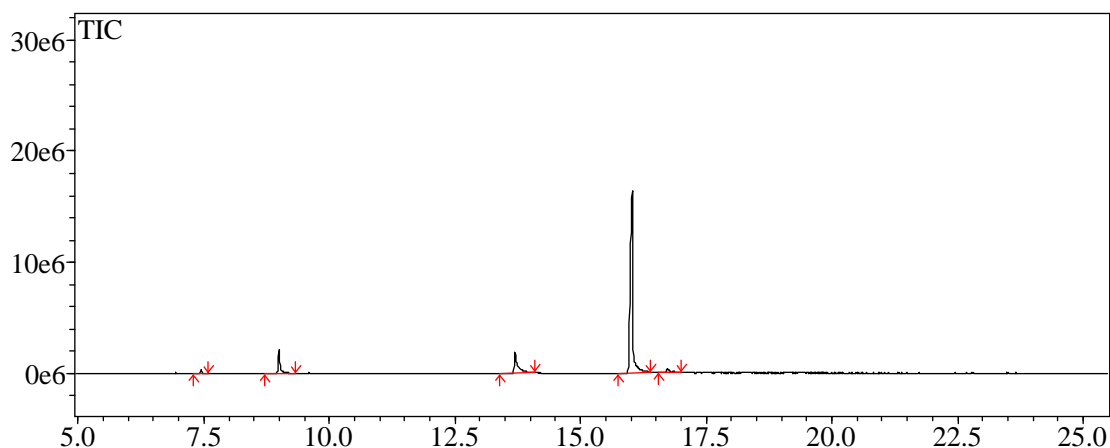


Abb. 42: Gaschromatogramm des Disulfides vor Säulenchromatographie, Signale 2 und 5 stammen von zinnorganischen Verbindungen

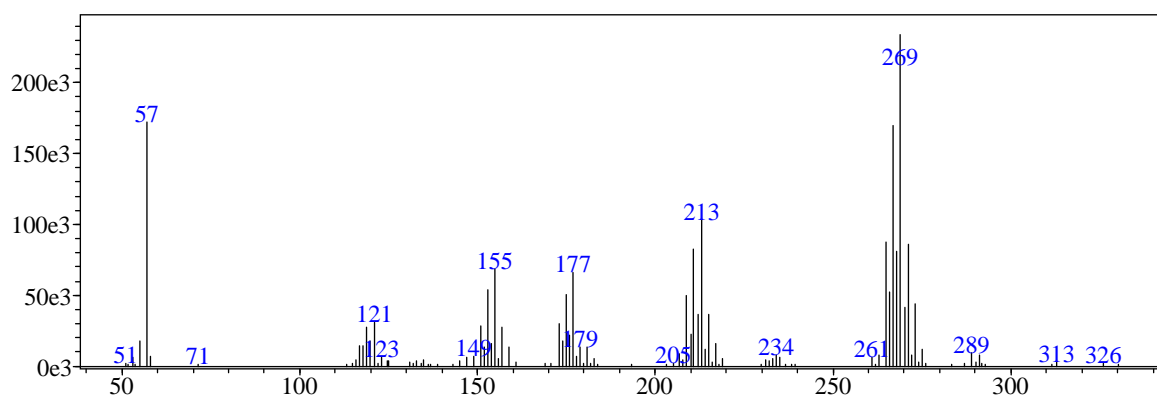
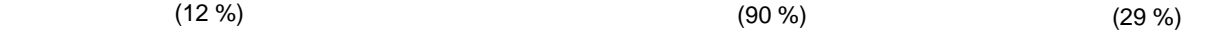


Abb. 43: Massenspektrum des GC-Signals 2 von Tributylzinnchlorid aus der Herstellung des Disulfids

wurde,^[206] führte dann zum Entfernen der Zinnorganyle. Dabei blieben die Zinnorganyle als unlösliche Fluoride auf der Säule zurück.

Als Alternative zu der eben beschriebenen Synthese konnte das im Rahmen der Dendronsynthese synthetisierte Zwischenprodukt 4-(*tert*-Butylthio)benzaldehyd über eine Wittig-Reaktion in (*tert*-Butylthio)styrol umgesetzt werden. Durch Übernahme der letzten beiden Stufen aus der oben diskutierten Synthese konnte auf diese Weise ebenfalls 1,2-Bis(4-vinylphenyl)disulfid erhalten werden. Zusammen mit der in Abschnitt 4.5.2 diskutierten Synthese ergab sich somit das in Abb. 44 gezeigte alternative Syntheschema für 1,2-Bis(4-vinylphenyl)disulfid. Gegenüber dem Syntheschema über die Kumada-Kupplung bietet der alternative Syntheseweg aber keine Vorteile, da er um eine Synthesestufe länger ist.



4.2 Oberflächenpolymerisation

4.2.1 Oberflächenpolymerisation von Goldnanopartikeln

Aufgrund des bereits in Abschnitt 3.5 geschilderten Mangels an Methoden zur Herstellung stöchiometrisch funktionalisierter Nanopartikel wurde das Konzept der Oberflächenpolymerisation von Nanopartikeln entwickelt. Ziel dieses in Abb. 45 gezeigten Konzeptes war es, funktionalisierte Radikalstarter durch eine radikalische Polymerisation auf der Partikeloberfläche zu immobilisieren. Dabei sollte über den Polymerisationsprozess eine Kontrolle des Funktionalisierungsgrades der Nanopartikel erzielt werden. Bei genügend großer Verdünnung und niedriger Radikalkonzentration sollte durch ein Radikal die vinylische Oberfläche eines solchen Goldnanopartikels komplett durchpolymerisiert werden, was mit der Initiatoreinheit monofunktionalisierte Goldnanopartikel ergeben sollte.

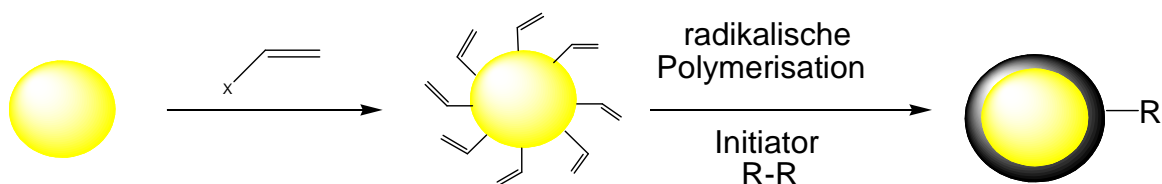


Abb. 45: Konzept zur stöchiometrischen Funktionalisierung von Nanopartikeln

Zur Realisierung dieses Konzeptes mussten daher radikalisch polymerisierbare Vinylgruppen auf der Nanopartikeloberfläche immobilisiert werden. Zur kovalenten Verankerung der Vinylgruppen auf der Goldnanopartikeloberfläche bot sich die Thiolgruppe an, da damit höhere Bindungsstärken als mit Phosphinen oder Aminen erzielt wurden.^[28] Bei der Wahl des polymerisierbaren Vinylmonomers musste zwischen der Stabilität der Vinylmonomer Monolage auf der Partikeloberfläche und dem Polymerisationsprozess abgewogen werden. So ist zu erwarten, dass Dodecenthiol oder homologe Thiole auf der Goldnanopartikeloberfläche hochgeordnete Monolagen ausbilden. Eine hohe Ordnung verbunden mit einer hohen Besetzungsdichte, bietet günstige Voraussetzungen zur vollständigen Polymerisation einer Partikeloberfläche mit nur einem Initiatorradikal. Mit größerer Anzahl an Defektstellen steigt die Wahrscheinlichkeit eines Abbruchs der Polymerisation und von Radikal-

übertragungsreaktionen stark an. In dieser Hinsicht sind aliphatische Alkenthiole thiolmodifizierten Styrol- oder Methacrylatderivaten durch defektfreiere Monoschichten deutlich überlegen. Ferner wird sich die Stabilität der Monoschicht auch auf die in Abschnitt. 3.3 diskutierte mögliche thermische Desorption der Thiole von der Goldoberfläche auswirken. Je stabiler die Monoschicht ist, desto größer ist die zu erwartende Stabilität gegenüber thermischer Desorption. Wie bereits geschildert, ist diese unerwünscht, da freie Thiole gute Kettenüberträger sind und damit negativ in die erwünschte abbruchs- und übertragungsfreie Polymerisation auf der Goldnanopartikeloberfläche eingreifen. Da in dieser Arbeit thermische Azoinitiatoren als Radikalstarter eingesetzt wurden, handelt es sich hierbei um einen wichtigen Aspekt dieser Arbeit.

So viele Vorteile Alkenthiole gegenüber thiolmodifizierten Styrolen oder Methacrylaten hinsichtlich der Stabilität des Thiolmonolayers auch bieten, können sie im Polymerisationsprozess den Nachteil haben, dass die Alkylradikale eine geringere Stabilisierung als vergleichbare Radikale auf Basis von Styrol- oder Methacrylatderivaten haben. Die geringere Stabilität dieser Radikale könnte zu einer größeren Anzahl von Abbruchs- und Übertragungsreaktionen führen.

Zusätzlich zu den oben geschilderten Überlegungen mussten Vor- und Nachteile der Synthesewege der benötigten thiolmodifizierten Alken-, Styrol- und Methacrylatderivaten betrachtet werden. Schlussendlich fiel die Wahl auf die in den Abschnitten 4.1.1 und 4.2.3 beschriebenen Synthesen von 4-Vinylthiophenol-stabilisierten Goldnanopartikeln.

Bei der Wahl des Initiators stand eine breite Palette von kommerziellen thermischen Azoinitiatoren zur Verfügung. Damit kann mit dem Konzept der radikalischen Oberflächenpolymerisation grundsätzlich eine große Bandbreite von unterschiedlichen Funktionalitäten auf der Partikeloberfläche immobilisiert werden. Kommerziell sind zur Zeit mindestens 30-40 unterschiedlich funktionalisierte Azoinitiatoren im Chemikalienhandel erhältlich. Eine Auswahl von Azoinitiatoren, die beim größten Anbieter auf diesem Gebiet, Wako Chemicals, erhältlich sind, zeigt Abb. 46.^[207]

Um das auf der Oberfläche der Goldnanopartikel immobilisierte 4-Vinylthiophenol radikalisch zu polymerisieren, wurden Goldnanopartikeldispersionen in THF mit dem Initiator 4,4'-Azobis-(4-cyanopentansäure) auf 80 °C erhitzt.

Die so behandelten Goldnanopartikel wurden durch Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck isoliert und durch mindestens dreimaliges Dispergieren und Abzentrifugieren aus Methanol in pulvriger Form erhalten. Die vollständige Polymerisation der Vinylgruppen konnte wie in Abb. 47 dargestellt durch Fehlen von Sig-

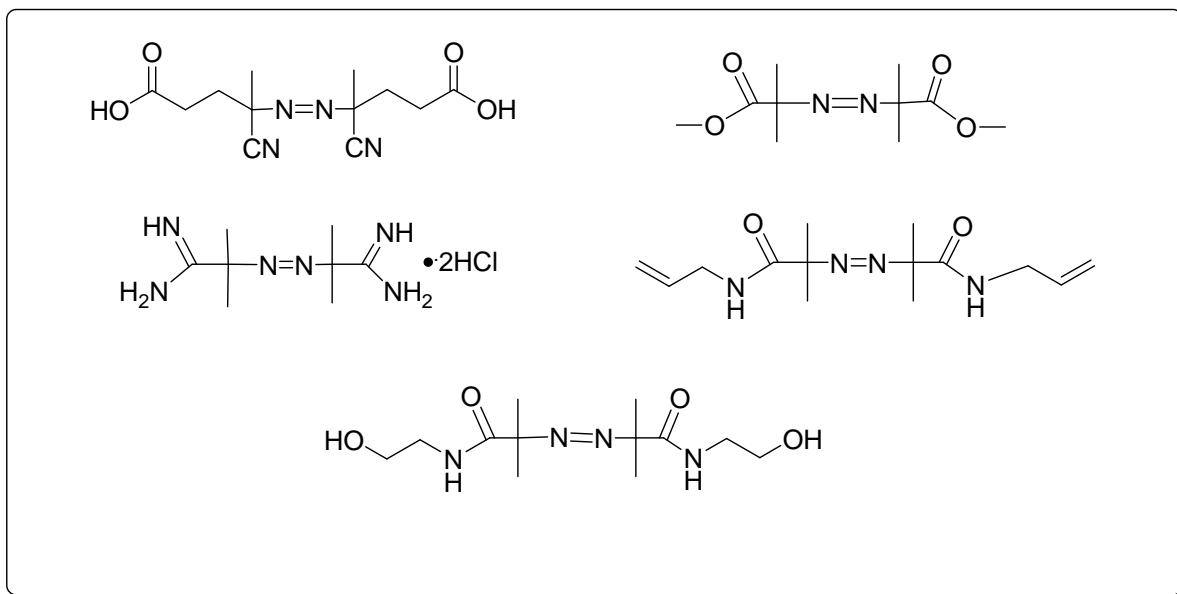


Abb. 46: Beispiel für kommerziell erhältliche Azoinitiatoren^[207]

nalen im Doppelbindungsbereich der ^1H -NMR Spektren belegt werden.

Die eingesetzte Initiatormenge wurde im Bereich von 0.3 mL bis 5.0 mL einer 0.735 mmol/L THF Lösung von 4,4'-Azobis-(4-cyanopentansäure) bei einer Menge von 190 mg 4-Vinylthiophenol-stabilisierter Goldnanopartikel in 50 mL variiert. Bei keiner der eingesetzten Initiatorkonzentrationen kam es zur Aggregation der Goldnanopartikel während des Polymerisationsprozesses.

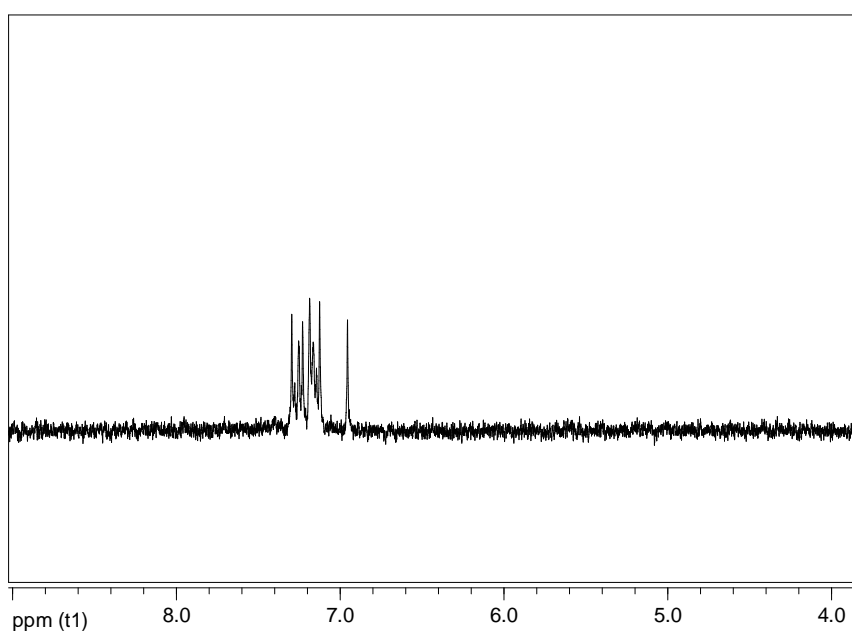


Abb. 47: ^1H -NMR der Goldnanopartikel nach dem Polymerisationsprozess in d_6 -DMSO

TEM-Untersuchungen ergaben wie Abb. 48 zeigt, dass sich die Größe der Partikel während des Polymerisationsprozesses nicht änderte. Damit konnte belegt werden, dass der Polymerisationsprozess nicht zu einer unerwünschten Aggregation oder Fusion der Goldnanopartikel führte.

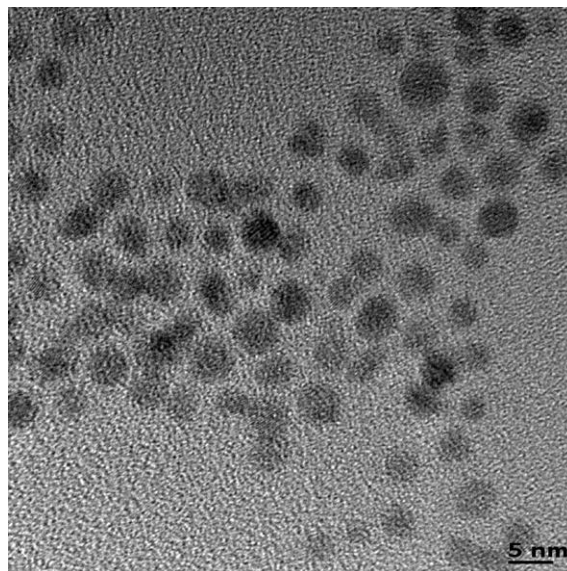


Abb. 48: TEM Bild der Goldnanopartikel nach der Polymerisation

Durch den Einsatz des Initiators 4,4'-Azobis-(4-cyanopentansäure) waren folglich Carboxylsäuregruppen durch den radikalischen Polymerisationsprozess auf der Oberfläche der Goldnanopartikel immobilisiert worden. Nachweis und Bestimmung der Anzahl der Carboxylsäuregruppen erfolgte nach einem Dimerisierungsprotokoll mit 1,7-Heptandiamin aus der Arbeitsgruppe von Huo Qun.^[99] Eine direkte Bestimmung der Anzahl der Carboxylsäuregruppen mittels spektroskopischer Methoden wie IR, NMR war wegen der geringen Anzahl an Säuregruppen auf der Oberfläche der Goldnanopartikel nicht möglich. Zur Dimerisierung wurde die Carboxylgruppe mit Diisopropylcarbodiimid aktiviert und daraufhin mit 1,7-Heptandiamin zum Amid umgesetzt. Befand sich nur eine einzelne Carboxylfunktion auf den Nanopartikeln, wurden in der Kupplungsreaktion Dimere gebildet. Im Gegensatz dazu bildeten Nanopartikel, die mehr als eine Carboxylgruppe trugen, höher geordnete Strukturen wie Trimere, Tetramere und schließlich größere Aggregate. So fielen in der Kupplungsreaktion mit Partikeln aus dem Ansatz mit der höchsten Initiatorkonzentration innerhalb weniger Stunden alle Goldnanopartikel in Form unlöslicher Aggregate aus, wie Abb. 49 zeigt. Um einen vollständigen Umsatz aller Carboxylgruppen zu gewährleisten, wurde sowohl das Diamin

als auch das Diisoproylcarbodiimid in einem großen Überschuss eingesetzt. Die Kupplungszeit betrug 16 h, wobei auch eine Verlängerung der Reaktionszeit in Kontrollversuchen zu keiner Veränderung des Ergebnisses führte.



Abb. 49: Aggregierte Goldnanopartikel nach Kupplungsreaktion am Boden des Kolbens

Bei den Kupplungsreaktionen mit Partikeln aus Ansätzen niedriger Initiatorkonzentration wurde hingegen keine Aggregation beobachtet. TEM-Untersuchungen dieser Ansätze ergaben, dass tatsächlich die in Abb. 50 gezeigte Dimerisierung der Goldnanopartikel eingetreten war. Eine Auswertung durch Auszählen ergab, dass 419 Partikel vorlagen, von denen wiederum 146 (35 %) als Dimere, 255 (61 %) als Einzelpartikel sowie 18 (4 %) als Trimere vorlagen. Bei stärkerer Vergrößerung der TEM-Bilder konnte der Abstand zwischen den einzelnen Partikeln bestimmt werden. Dieser lag im Bereich von ungefähr 1 nm, was mit den in ChemDraw 3D gezeigten Abständen übereinstimmte. Dies ist ein deutlicher Hinweis, dass es sich bei den beobachteten Dimeren nicht um zufällig entstandene Strukturen handelt.

Da freie radikalische Polymerisationen relativ unkontrollierte Prozesse darstellen, war ein solches Ergebnis nicht zu erwarten gewesen. Ein Anteil von immerhin 35 % Goldnanopartikeldimeren legt die Annahme nahe, dass kontrollierende Faktoren im Polymerisationsprozess vorliegen. Ein entscheidender Faktor bei den durchgeführten Dispersionspolymerisationen ist dabei vermutlich die Anwesenheit von kationischen TOABr Tensidmolekülen, die aus dem Herstellungsprozess der Goldnanopartikel mitgeschleppt wurden. Aus Literaturdaten ist bekannt, dass TOABr Moleküle leicht in die

Ligandenhülle von Goldnanopartikeln inkooperiert werden können,^[208] wodurch die Goldnanopartikel eine positive Ladung erhalten. Dadurch kommt es zur Ausbildung von repulsiven Kräften zwischen den Goldnanopartikeln, so dass die vinylischen Liganden-

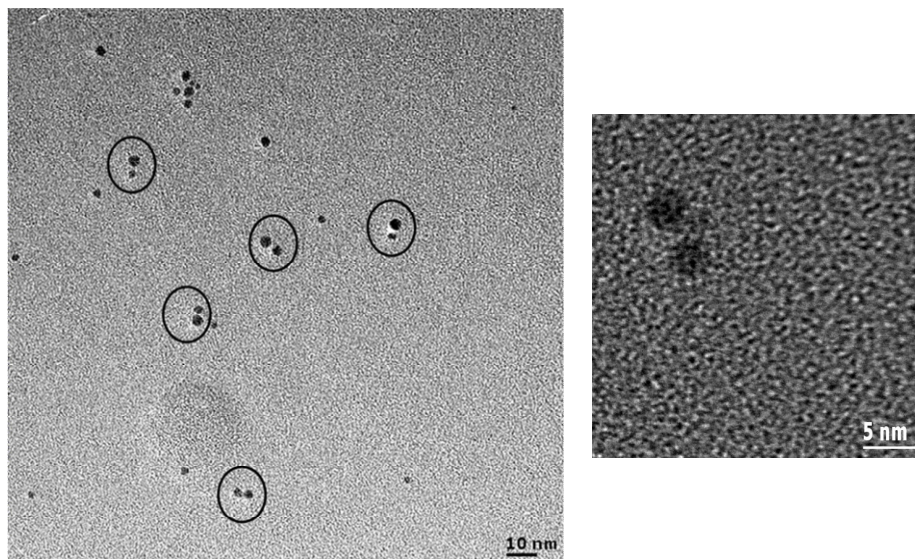


Abb. 50: TEM-Bilder von Goldnanopartikeldimeren nach Kupplungsreaktion, rechts ein Einzeldimer

hüllen nicht einfach zu einem großen Aggregat durchpolymerisieren können. Außerdem sollten damit Radikalübertragungsreaktionen zwischen den einzelnen Partikeln deutlich erschwert werden. Im günstigsten Fall könnte also jeder einzelne 4-Vinylthiophenol-stabilisierte Goldnanopartikel in Analogie zu einer Micelle in der Emulsionspolymerisation zu einem kleinen, unabhängigen Polymerisationsraum werden.

Ein weiterer kontrollierender Faktor ist durch die unterschiedlichen Geschwindigkeiten gegeben, mit denen der Polymerisationsprozess und die Bildung von Radikalen aus dem Initiator-molekül ablaufen. Während eine freie radikalische Polymerisation einen sehr schnellen Prozess darstellt, ist der Initiatorzerfall ein vergleichsweise langsamer Prozess. Deshalb ist es unwahrscheinlich, dass zwei Radikale eine Polymerisation auf demselben Partikel innerhalb eines gegebenen Zeitfensters starten können. Im vorliegenden Fall ist dieses Zeitfenster durch die Zerfallsrate des Initiators gegeben, die als $1.91 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bei 65 °C in Dioxan^[209] bestimmt wurde und einer Halbwertszeit von ungefähr 10 h entspricht.

Eine Erweiterung und Verbesserung könnte das Konzept der kontrollierten Funktionalisierung durch Oberflächenpolymerisation mit radikalischen Photoinitiatoren

anstelle thermischer Azoinitiatoren erhalten. Durch die geringere Polymerisationstemperatur könnte die Desorption der Thiole von der Partikeloberfläche verringert werden. Derartige Photoinitiatoren werden bereits im großen Stil technisch eingesetzt, wie zum Beispiel zum Versiegeln von Oberflächen mit Polymeren.^[210]

Ferner ist es denkbar, nicht radikalische Polymerisationstechniken anzuwenden. Wie schon in Abschnitt 3.3 berichtet, wurden bereits lebende kationische^{[120][121]} sowie ringöffnende Metathese^[122] mit oberflächengebundenen Initiatoren in Polymerisationen auf Partikeloberflächen eingesetzt. Grundsätzlich sollte es deshalb auch möglich sein, eine monomolekulare Schicht von Vinylmonomeren auf Nanopartikeln zu polymerisieren.

4.2.2 Oberflächenpolymerisation von TiO_2 -Nanopartikeln

Bei der Suche nach Möglichkeiten, die im vorherigen Abschnitt 4.2.1 beschriebene stöchiometrische Funktionalisierung durch Oberflächenpolymerisation auf andere Nanopartikel zu übertragen, fokussierten sich die Arbeiten im Rahmen dieses Dissertationsprojektes auf Metalloxidnanopartikel. Die verwendeten 4-Vinylthiophenol-stabilisierten Goldnanopartikel boten zwar den Vorteil, dass sie aufgrund der hohen Elektronendichte des schweren Goldatoms sehr gut im Transmissionselektronen-Mikroskop sichtbar waren, würden aber aufgrund des hohen Goldpreises für breitere Anwendungen nicht in Frage kommen. Deshalb ist es technisch höchst interessant, billige und im großen Maßstab herstellbare Metalloxidnanopartikel durch radikalische Oberflächenpolymerisation stöchiometrisch zu funktionalisieren. In einem solchen System müssten zudem andere Funktionalitäten als Thiole zur Immobilisierung der Vinylmonomere auf der Nanopartikeloberfläche eingesetzt werden, wodurch die in den Abschnitten 3.3 und 4.2.1 diskutierte Möglichkeit der Desorption der Au-S-Bindung umgangen würde.

Prinzipiell bot sich wieder die Verwendung funktionalisierter Styrole, (Meth)acrylate oder Alkene zur Immobilisierung auf Nanopartikeloberflächen an. Zur festen kovalenten Verankerung auf der Partikeloberfläche der Vinylmonomere lag die häufig eingesetzte Kondensationsreaktion zwischen methoxysilylierten Vinylverbindungen und hydroxylfunktionalisierten Metalloxidnanopartikeln nahe. Hydroxylfunktionalisierte Metalloxid-Nanopartikel auf Basis von SiO_2 , TiO_2 sowie einigen weiteren Oxiden mit teilweise kovalent-koordinativen Metall-Sauerstoff-Bindungen werden heute routinemäßig mittels des Sol-Gel-Verfahrens aus Metallalkolatprecursoren erhalten. Damit ergibt sich insgesamt das in Abb. 51 gezeigte allgemeine Verfahren zur Herstellung Vinyl-stabilsierter Metalloxidnanopartikel.

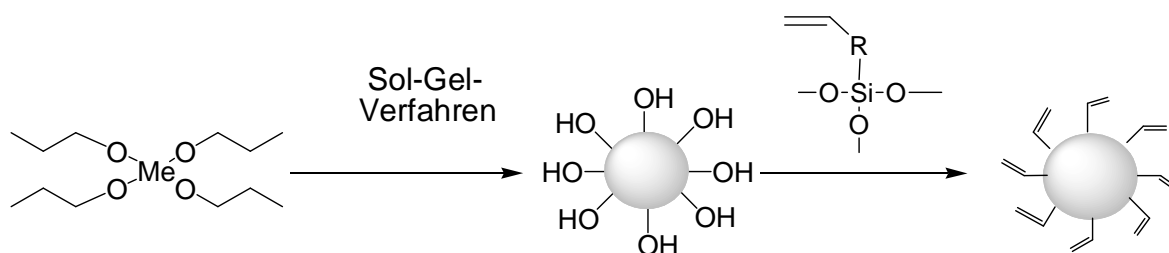


Abb. 51: Verfahren zur Herstellung Vinyl-stabilsierter Metalloxidnanopartikel

In dieser Arbeit wurden die unter Abschnitt 4.2.2 beschriebenen 3-(Trimethoxysilyl)-propylmethacrylat-stabilisierten TiO₂-Nanopartikel verwendet. Analog zu den Goldnanopartikeln mussten die TiO₂-Nanopartikel in einem organischen Lösungsmittel dispergiert werden. Hierzu wurde EtOH verwendet, da die TiO₂-Nanopartikel deutlich polarer als die Goldnanopartikel waren und sich nur in Alkoholen dispergieren ließen. Als kationisches Tensid wurde das in Alkohol lösliche Dodecyltrimethylammoniumbromid verwendet und der Polymerisationsprozess erneut mit dem Initiator 4,4'-Azobis(4-cyanopentansäure) bei 85 °C durchgeführt. Nach Beendigung des Polymerisationsprozesses konnten die TiO₂-Nanopartikel nur durch Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck isoliert werden. Eine Fällung der Partikel aus der alkoholischen Dispersion durch Zugabe unpolarer organischer Lösungsmittel wie CH₂Cl₂, THF, Toluol oder *n*-Hexan war nicht möglich, da die Partikel dispergiert blieben. Die Partikel konnten stattdessen in Lösungsmitteln mittlerer Polarität wie CHCl₃ dispergiert werden. Offenbar waren die TiO₂-Nanopartikel durch den Polymerisationsprozess deutlich unpolarer geworden, was durch eine Polymerisation auf der Nanopartikeloberfläche erklärbar gewesen wäre. ¹H-NMR Spektren zeigten jedoch deutlich die Protonensignale der Doppelbindungen, so dass die Polymerisation – wenn überhaupt - nur unvollständig abgelaufen sein konnte.

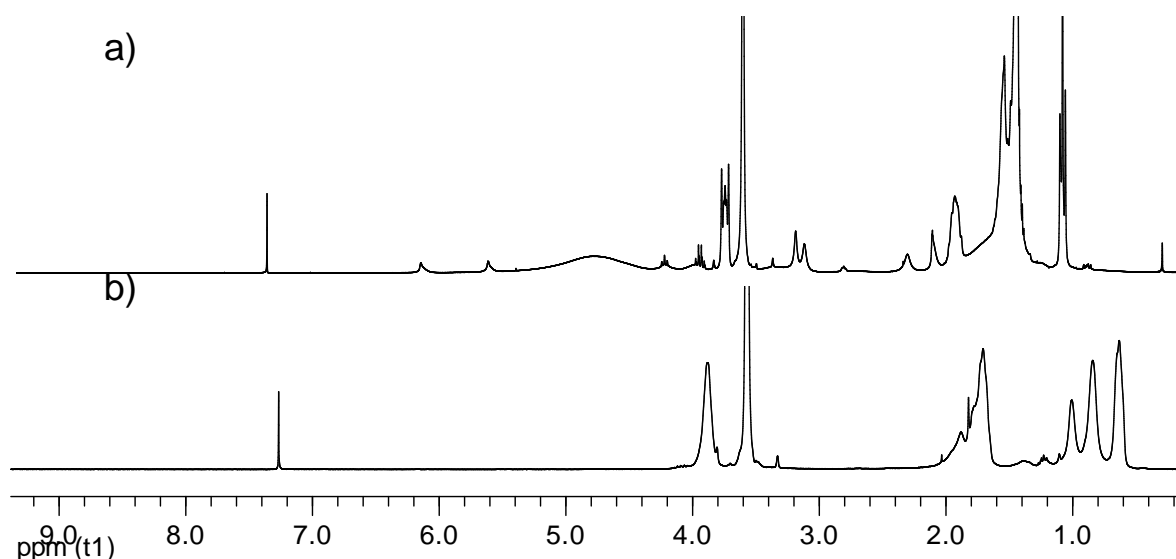


Abb. 52: ¹H-NMR Spektren in CDCl₃ a) TiO₂-Nanopartikel nach Polymerisationsprozess
b) Homopolymer von MEMO

Letzte Gewissheit, dass keine vollständige Polymerisation abgelaufen war, brachte der in Abb. 52 gezeigte Vergleich der ^1H -NMR Spektren des mittels ATRP-synthetisierten Homopolymers aus MEMO und den TiO_2 -Nanopartikeln nach dem Polymerisationsprozess. Neben der Doppelbindung fehlten bei den TiO_2 -Nanopartikeln die für Methacrylat je nach Taktizität leicht verschobenen Signale der Methylgruppe, die im ^1H -NMR Homopolymer-Spektrum im Bereich von 0.80 bis 1.25 ppm in Übereinstimmung mit Literaturdaten^[211] gut zu erkennen waren.

Demnach würde MEMO eine zu labile und nicht geschlossene Monoschicht auf der Nanopartikeloberfläche bilden, so dass die Polymerisation an den Unterbruchsstellen der Monoschicht abbrach, und die Polymerisation nicht über das Stadium der Oligomerisierung hinauskam. Die Labilität der MEMO-Monoschicht könnte zum einen an einer zu geringen Bindungsstärke der Methacrylate liegen, was aber angesichts der stabilen Verankerung über Si-O-Si Bindungen unwahrscheinlich ist.

Wesentlich stabilere Monoschichten ließen sich durch Belegung der TiO_2 -Nanopartikeloberfläche mit phosphatmodifizierten Methacrylaten, wie dem im Dentalbereich eingesetzten Ethylenglycolmethacrylatphosphat, erzielen. Ähnlich ausgerüstete TiO_2 -Nanopartikel wurden bereits in Patentschriften für Farben erwähnt.^[212] Wahrscheinlicher ist aber, dass das im Herstellungsprozess als Lösungsmittel und schwacher Ligand eingesetzte Dimethylacetamid zu viele Bindungsstellen auf der Nanopartikeloberfläche besetzte und somit die Ausbildung einer geschlossenen MEMO Schicht verhinderte.

4.3 Goldnanopartikel-Polyallylamin-Copolymere

Stöchiometrisch funktionalisierte Nanopartikel stellen, wie bereits erwähnt, wichtige Bausteine im „Bottom-Up-Ansatz“ bei der Herstellung definierter Nanostrukturen dar.

In der Literatur gibt es dafür bereits einige Beispiele. So berichtet die Gruppe von Huo Qun von Nanoketten aus Polylysin und monofunktionalisierten Goldnanopartikeln.^[15]

Diese Nanoketten wiesen interessante optische Eigenschaften auf und stellen möglicherweise einen neuartigen Energietransporter dar.^[213]

In dem jüngsten Literaturbeispiel von Stellaci et al. wurden bifunktionalisierte Goldnanopartikel als „Nanopartikelmonomere“ genutzt und durch eine Kupplungsreaktion mit einem ebenfalls bifunktionellen Amin zu Goldnanopartikelketten „polymerisiert“. ^[14] Dabei lief die „Polymerisation“ in Analogie zur Grenzflächenpolykondensation bei der Nylonherstellung^[214] an der Grenzfläche eines Zwei-Phasen-Systems aus einer organischen Toluolphase und einer wässrigen Phase ab. Die Toluolphase enthielt die mit 11-Mercaptoundecansäure bifunktionalisierten Goldnanopartikel, deren Säuregruppen zuvor mit N-Hydroxysuccinimid als Aktivester aktiviert worden waren, während die wässrige Phase 1,6-Diaminohexan enthielt. Innerhalb weniger Minuten begann sich ein Hybridmaterial aus Goldnanopartikeln und Diaminohexan in Form von Goldketten an der Phasengrenzfläche auszubilden und nach wenigen Stunden hatte das System den Gleichgewichtszustand erreicht. Durch die Reaktionsführung an der Phasengrenzfläche konnte auf sehr einfache Art und Weise diffusionskontrolliert das exakt benötigte stöchiometrische Verhältnis von Diaminohexan und Goldnanopartikeln gewährleistet werden, wie das Ausbleiben der Bildung von Aggregaten und nicht umgesetzter Goldnanopartikel belegte. Stellacis Gruppe gelang es, dieses Verfahren noch weiter zu verfeinern und eine plausible Strategie zur Herstellung dreidimensionaler Nanostrukturen zu entwickeln. Bei der Wahl geeigneter Konzentrationen an Goldnanopartikeln und Diaminohexan gelang es durchgehende Nanohybridfilme an der Phasengrenzfläche zu erhalten, die aus ineinander gewobenen Goldketten bestanden. Die freitragenden Filme besaßen dabei eine Dicke von bis zu 60 µm. Offenbar waren damit die Van der Waals Wechselwirkungen zwischen den Ligandenhüllen der Partikel zusammen mit der Morphologie der ausgebildeten Nanostrukturen groß genug, um die freitragenden Polymerfilme mechanisch stabilisieren zu können.

In der vorliegenden Dissertation erfolgte die Bildung definierter kettenartiger

Nanostrukturen durch Bildung von Hybridmaterialien aus Polyallylamin und carboxylmonofunktionalisierten Goldnanopartikeln. Die Herstellung geschah in analoger Weise zur Dimerbildung, indem die Carbodiimid-aktivierten Carboxylfunktionen wie in Abb. 53 dargestellt mit den freien Aminogruppen des Polymers zu Amidfunktionen umgesetzt wurden.

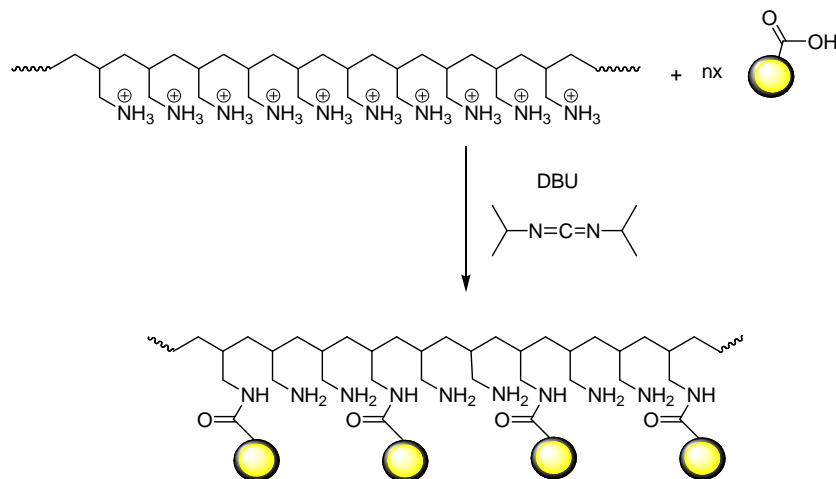


Abb. 53: Bildung von Hybridmaterialien aus Polyallylaminhydrochlorid und stöchiometrisch funktionalisierten Goldnanopartikeln

Dabei musste das kommerziell erhältliche Polyallylaminhydrochlorid in situ vor der Kupplungsreaktion zum freien Amin deprotoniert werden. Versuche, aus Polyallylaminhydrochlorid das freie Polyallylamin zum Beispiel durch Waschen mit Basen oder Zusatz von Base zu erzeugen, führten zur Bildung von gelartigen Materialien. Dieses Verhalten war in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Caretti et al.,^[215] nach denen Polyallylamin in Lösung eine große Neigung besitzt mit CO_2 aus der Luft durch Bildung von Aminhydrogencarbonaten einen gelartigen Feststoff zu bilden. Caretti konnte freies Polyallylamin aus seinem Hydrochlorid deshalb nur unter striktem Arbeiten in Schutzgasatmosphäre erhalten. Zur in situ Bildung der freien Aminogruppen aus Polyallylaminhydrochlorid wurde die Base 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) eingesetzt. Dabei musste diese die beiden folgenden Bedingungen erfüllen, nämlich zum einen nicht mit den aktivierten Carboxylfunktionen auf der Goldnanopartikeloberfläche zu reagieren und zum anderen sollte sie möglichst stark sein, um die Aminogruppen des Polyallylaminhydrochlorids quantitativ zu deprotonieren. DBU als eine cyclische Amidinbase mit einem pK_a -Wert von 23.9^[216] erfüllte diese Bedingungen.

Zur Versuchsdurchführung wurde Polyallylaminhydrochlorid in DMF suspendiert und anschließend DBU hinzugegeben, wobei sich das Polymer unter Bildung der freien

Aminogruppen löste. Die ebenfalls in DMF dispergierten monocarboxylierten Goldnanopartikel wurden hinzugegeben und die Bildung von Amidfunktionen durch die Zugabe von Diisopropylcarbodiimid ausgelöst. Nach Rühren über Nacht konnte das Nanopartikel-Polymer-Konjugat mit Et₂O ausgefällt werden. Das isolierte Nanopartikel-Polymer-Konjugat war in Wasser unter Ausbildung einer bordeauxroten Lösung sehr gut löslich, was belegte, dass die verwendeten wasserunlöslichen Goldnanopartikel durch die Anbindung an ein wasserlösliches Polymer löslich geworden waren. Die erhaltenen wässrigen Lösungen wurden nach weiterem Verdünnen direkt auf TEM-Grids aufgetropft und unter dem TEM analysiert. Dabei war die in Abb. 54 gezeigte kettenartige Struktur der Goldnanopartikel gut sichtbar.

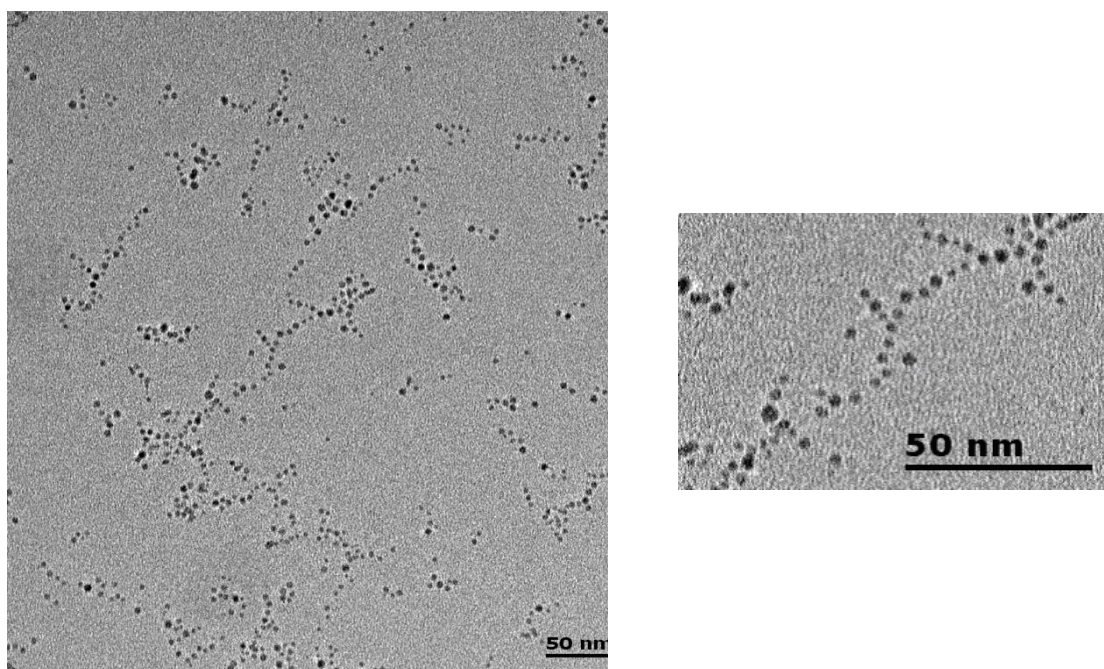


Abb. 54: TEM-Aufnahme von Polylallylamin ($M_w = 15\,000$)-Goldnanopartikel-Konjugaten

An den TEM-Aufnahmen fällt auf, dass nicht einfach lineare Ketten vorliegen. Stattdessen weisen die Ketten viele Verzweigungen auf und nehmen oft eine leicht bogenförmige Anordnung ein. Möglich ist zum einen, dass sich kürzere Goldnanopartikel-Polymer Ketten an längere Ketten anlagern, was dann als Verzweigung erscheinen könnte. Zum anderen könnte möglicherweise die Konformität einzelner Polymerketten inklusive der Verzweigungen wiedergegeben werden. In diesem Fall könnte die kovalente Beladung von Polymeren mit stöchiometrisch funktionalisierten

Goldnanopartikeln als eine Art Anfärbereagenz für elektronenmikroskopische Untersuchungen von Polymeren genutzt werden.

Weitere Untersuchungen ergaben, dass die Bildung der Goldnanopartikel-Polyallylamin-Konjugate stark vom Molekulargewicht des eingesetzten Polyallylaminhydrochlorids abhängig war. Bei den zuvor diskutierten Ansätzen wurde Polyallylamin des Molekulargewichts $M_w = 15\,000$ verwendet. Bei analoger Durchführung der Kupplungsreaktion mit Polyallylaminhydrochlorid des Molekulargewichtes $M_w = 70\,000$ bildete sich beim Ausfällen unlösliches Material, von dem sich nur ein kleiner Anteil (16 %) in DMF redispergieren ließ. Der in DMF lösliche Anteil zeigte in TEM-Aufnahmen die aus den vorherigen Ansätzen bekannten kettenartigen Strukturen. Der ausgefallene unlösliche Anteil wurde getrocknet und quoll in Wasser sehr stark auf. Dabei erzeugten bereits 10 mg das in Abb. 55 gezeigte gequollene Goldnanopartikel-Polyallylamin-Konjugat.



Abb. 55: Foto von gequollenen Polyallylamin ($M_w = 70\,000$)-Goldnanopartikel-Konjugaten

4.4 ATRP von MEMO und Polymer-TiO₂-Nanopartikel-Konjugate

Mittels ATRP wurden MEMO zu Polymeren definierter Kettenlänge polymerisiert, um diese über die Trimethylsiloxylfunktionalität auf hydroxylfunktionalisierte TiO₂-Nanopartikel aufzukondensieren.

Jede Polymerkette besaß durch die ATRP eine Initiatorfunktionalität sowie ein terminales Bromatom. Durch kontrollierte Aufkondensation des MEMO-Homopolymers auf die Oberfläche von TiO₂-Nanopartikeln sollten diese mit der Initiatorfunktionalität und dem terminalen Bromatom ausgerüstet werden. Um die Initiatorfunktionalität als analytische Sonde mit möglichst hoher Empfindlichkeit zu nutzen, sollte diese mit fluoreszierenden Eigenschaften ausgestattet werden. Als Fluorophor wurde das für seine blaue Fluoreszenz gut bekannte Anthracen gewählt. Die Copolymerisation von Vinylanthracen mit anderen Vinylmonomeren ist eine häufig benutzte Methode um fluoreszierende Polymere zu erhalten.^[217] Der einfachste denkbare ATRP-Initiator auf der Basis von Anthracen war das zu Benzylbromid homologe 9-Brommethylantracen. Aus der Literatur waren mehrere Syntheserouten dieser Substanz bekannt. Die meisten gingen dabei von 9-Anthracenmethanol aus. Die Synthese von 9-Brommethylantracen gelang in der vorliegenden Dissertation nach einer Vorschrift von Bullpitt et al.^[218] aus 9-Anthracenmethanol mit Br₂ und Ph₃P in Acetonitril.

ATRP mit 9-Brommethylantracen als Initiator sowie Cu(I)Br, PMDETA-Ligand bei 70 °C in Anisol als Lösungsmittel lieferten 7 % einer fällbaren Substanz, die laut ¹H-NMR Spektren aus stark verunreinigten niedermolekularen Oligomeren bestand. Die charakteristischen Signale der Brommethylgruppe waren in NMR Spektren weder im Fällungbad noch in der gefällten Substanz vorhanden. Damit kam es unter den Bedingungen der ATRP zu einer Reaktion des Initiators, ohne jedoch zu einem nennenswerten Polymerisationsumsatz geführt zu haben.

Aufgrund der hohen Reaktivität der entstehenden Methylantracenradikale könnte die Initiierung der Polymerisation nur teilweise erfolgt sein. So beschrieben Duan et al.^[219] mögliche Folgereaktionen dieses Radikals wie zum Beispiel eine mögliche Dimerisierung. Als ATRP-Initiator wurde der bereits zur ATRP von MEMO eingesetzte Initiator 2-Bromisobuttersäureethylester^[220] erfolgreich eingesetzt. Die oftmals in ATRP-Ansätzen schwer entfernbaren Kupfersalze konnten nach der Polymerisation mit basischem Aluminiumoxid entfernt werden. Das Polymer ließ sich im Gegensatz zu den

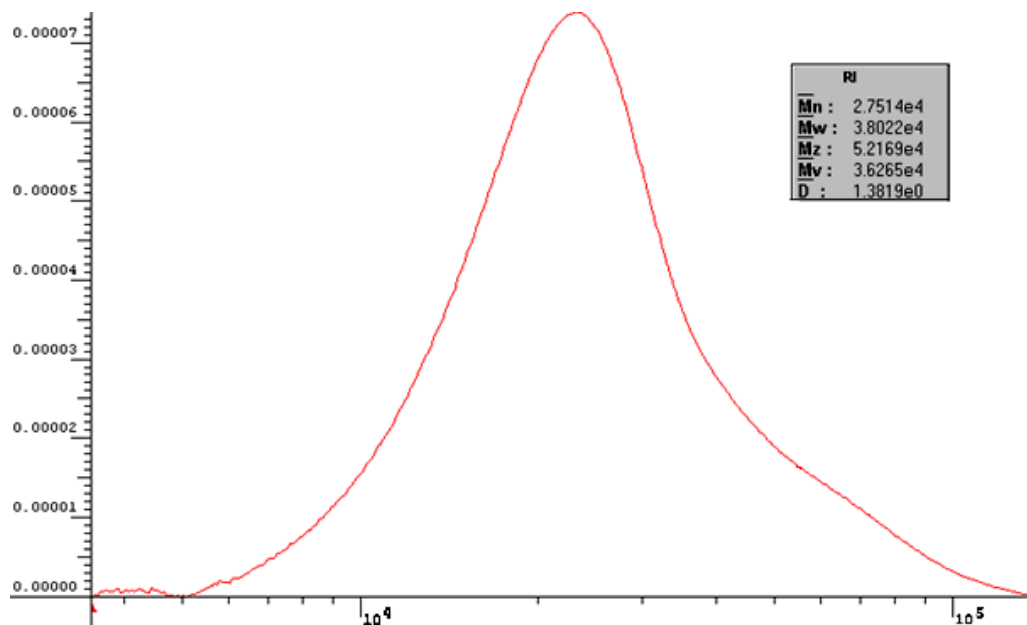


Abb. 56: Molekulargewichtsverteilung von MEMO-Homopolymer relativ zu PS-Standards in Chlorbenzol

meisten anderen Polymeren nicht mit Methanol, sondern nur mit *n*-Hexan ausfällen. An der Luft hydrolysierten die Trimethoxysilylgruppen des Polymers relativ langsam. GPC-Messungen des Polymers relativ zu Polystyrolstandards in Chlorbenzol ergaben die in Abb. 56 gezeigte Molekulargewichtsverteilung mit einer Polydispersität von 1.38. Die weiche Konsistenz des Polymers wurde durch einen Glaspunkt von -14 °C erklärt. Der erwartete amorphe Charakter des Polymers konnte durch das Fehlen eines Schmelzpunktes belegt werden.

Wie bereits erwähnt, wurde das Homopolymer anschließend auf die Oberfläche von den in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen TiO₂-Nanopartikeln anstelle des MEMOs aufkondensiert. Dabei kam es bereits innerhalb weniger Minuten zur Ausbildung des in Abb. 57 gezeigten festen Gels. Nach Zerkleinern des Gels und sorgfältigem Abzug des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum zersprang das Gel in kleine pulvrige Körnchen. Die Unlöslichkeit in den gebräuchlichen Laborlösungsmitteln unterschiedlicher Polarität deutete auf eine vernetzte Struktur hin. Damit könnte die Kondensationsreaktion mit den Trimethoxysilylgruppen des MEMO-Homopolymers zu einer Verknüpfung der TiO₂-Nanopartikel geführt haben.



Abb. 57: TiO_2 -MEMO-Homopolymer-Konjugate, links Gel, rechts unlöslicher Feststoff

4.5 Dendrone

4.5.1 Dendronsynthese

Die Synthese von Benzylarylether-Dendronen mit peripheren Thiofunktionalitäten erfolgte gemäß der in Abschnitt 3.6 diskutierten konvergenten Synthesemethode nach Fréchet. Die Williamson'sche Ethersynthese stellte den entscheidenden Kupplungsschritt von einer Generation zur nächsthöheren dar. Der Aufbau des Dendrongerüsts erfolgte durch ein repetitives Syntheseprotokoll aus abwechselnder Aktivierung zum entsprechenden Benzylhalogenid und Williamson'scher Ethersynthese wie Abb. 58 zeigt. Die Einführung der peripheren Schutzgruppe wurde durch Einsatz eines thiofunktionalisierten Benzylbromids bei der Synthese eines Dendrons erster Generation durchgeführt. Als Schutzgruppe für die Thiofunktionalität wurde die stabile *S-tert*-Butylschutzgruppe gewählt, die unter sauren Bedingungen leicht entschützt werden kann.

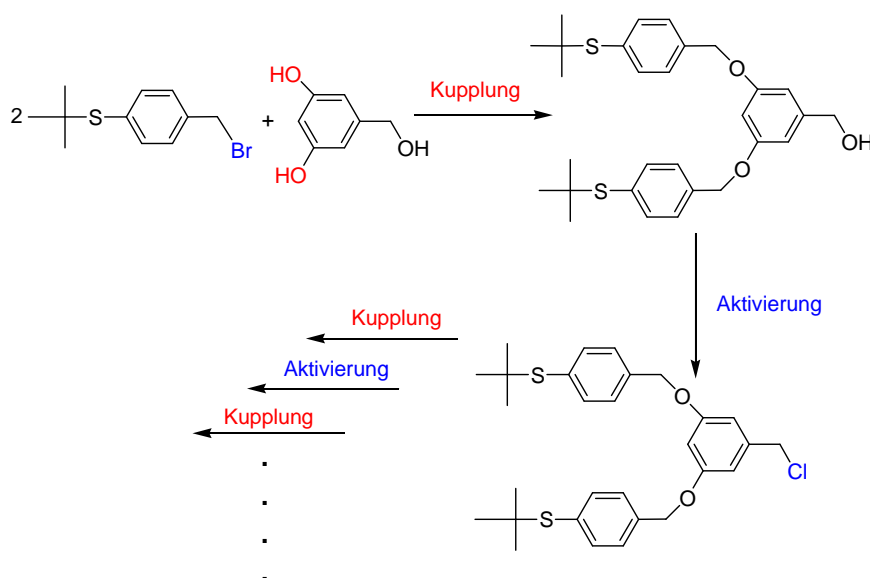


Abb. 58: Syntheschema für thiolmodifizierte Arylbenzylether-Dendrone

Die Kupplung wurde unter den klassischen Bedingungen der Williamson'schen Ethersynthese in siedendem Aceton, Kaliumcarbonat und 18-Krone-6 durchgeführt. Die Aktivierung zum entsprechenden Benzylchlorid erfolgte mit Thionylchlorid und 2,6-Di-*tert*-Butylpyridin als Säurefänger und Katalysator. In der Kupplungsreaktion wurden

ausschließlich phenolische OH-Gruppen des 3,5-Dihydroxybenzylalkohols durch das zugegebene Carbonat-Anion deprotoniert, da diese aufgrund des resonanzstabilisierten Gegenanions wesentlich azider waren als die benzyliche OH-Gruppe. Eine Steigerung der Basizität des Carbonats durch vollständige Dissoziation des Kaliumcarbonats und der Nukleophilie des Phenolats wurde mit 18-Krone-6 durch Komplexieren des Kaliumgegenions erreicht. Im folgenden Schritt der Reaktion griff dann das Phenolatanion die benzyliche Position des Benzylhalogenids in einer S_N2 -artigen Reaktion an, wobei das Halogenidion das Substrat als Abgangsgruppe verließ. Für die zweite phenolische Hydroxidgruppe verlief die Reaktion nach dem gleichen Mechanismus.

Die Aktivierung der benzylichen Hydroxylgruppe mit Thionylchlorid und 2,6-Di-*tert*-Butylpyridin ist ein literaturbekanntes Verfahren aus der Synthese von Arylbenzylether-Dendronen.^[221] Ohne die Verwendung von 2,6-Di-*tert*-Butylpyridin kam es zu Abbaureaktionen des Dendrongerüsts. Die Verwendung anderer Basen wie Triethylamin konnte laut Literaturdaten^[221] Abbaureaktionen des Dendrongerüsts nicht vollständig verhindern. Gegenüber der von Hawkner und Fréchet in ihrer ersten Veröffentlichung^[148] verwendeten Aktivierungsreagenzien Ph_3P/CBr_4 war die Aktivierung mit Thionylchlorid erheblich schneller, benötigte keinen Reagenzienüberschuss und führte nicht zu dem schwer entfernbaren Ph_3PO . Nachteilig war allerdings eine leicht verringerte Reaktivität der entsprechenden Benzylchloride im Vergleich zu den analogen Benzylbromiden in der nachfolgenden Kupplungsreaktion. In den literaturbeschriebenen Dendronsynthesen wurde dieser Nachteil durch die Verwendung von polar-aprotischen Lösungsmitteln wie DMF und NMP und die Verwendung höherer Temperaturen wieder ausgeglichen.^{[186][222]}

Die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Arbeiten zeigten, dass es bei der in der Literatur beschriebenen Kupplungsreaktion bei 140 °C in NMP als Lösungsmittel^[222] zu einem beträchtlichen Anteil an Nebenreaktionen kam. Zunächst waren die Nebenreaktionen nicht nachvollziehbar, denn außer einer unvollständigen Kupplungsreaktion oder der Kupplung mit nur einer Hydroxylgruppe des Kupplungsbausteins 3,5-Dihydroxybenzylalkohol^[223] wurden keine Nebenreaktionen unter den basischen Bedingungen der Williamsonschen Ethersynthese erwartet. Mittels TGA-Untersuchungen der einzelnen aktivierten und nicht aktivierten Dendrone wurde eine Erklärung für diese Nebenreaktionen gefunden. Wie Abb. 59 zeigt, waren die synthetisierten Arylbenzylether-Dendrone mit benzylicher Hydroxylgruppe am fokalen Endpunkt bis Temperaturen über 250 °C thermisch stabil (5 % Abbau im Bereich von

260 °C) und zeigten einen einstufigen Abbau mit einer maximalen Abbaurrate im Bereich von 350 °C. Demgegenüber zeigten dieselben Dendrone mit Benzylchloridfunktionalität einen zweistufigen Abbau in den Temperaturbereichen von 160-180 °C und 320-340 °C. Damit lag der erste Abbaubereich nahe an der Reaktionstemperatur von 140 °C, zumal der Abbau in Lösung vermutlich eher noch tiefer liegen könnte, da NMP und Benzylhalogenide bei höheren Temperaturen miteinander reagieren.^[224] Deshalb waren die wahrscheinlichsten Nebenreaktionen Abbaureaktionen der Benzylchloride. Daraufhin wurden Kupplungsreaktionen in siedendem Aceton durchgeführt, die dann zu mehrtägig-

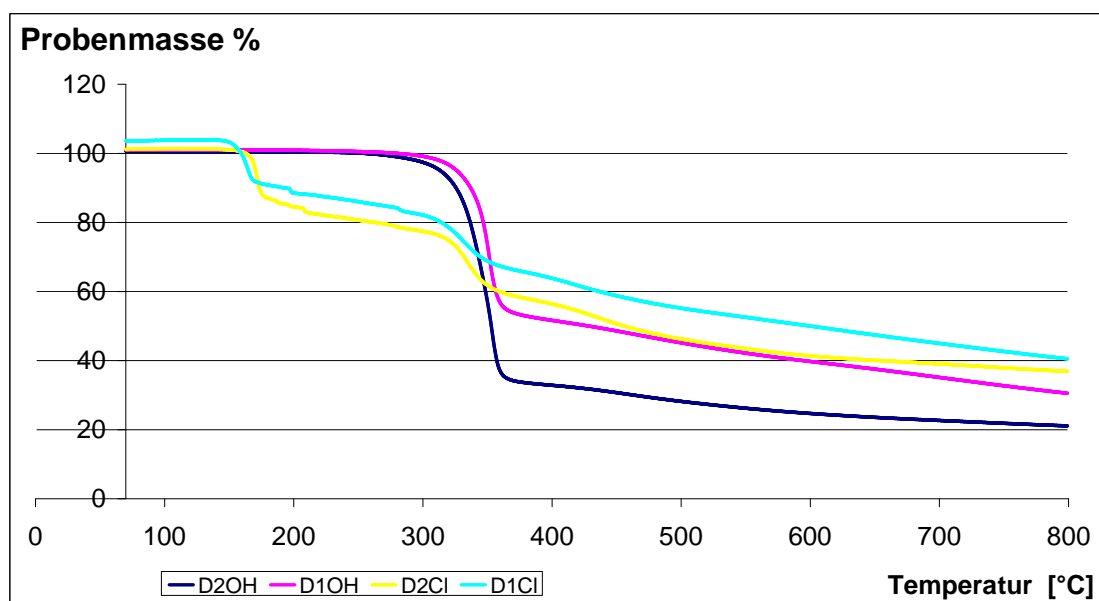


Abb. 59: TGA der Dendrone erster und zweiter Generation

en Reaktionsdauern führten. Die ebenfalls in der Literatur beschriebene Zugabe von katalytischen Mengen Kaliumiodid zur Beschleunigung der Etherbildung^[225] wurde ebenfalls versucht, steigerte die Reaktionsgeschwindigkeit aber nur geringfügig.

Trotz der langen Reaktionsdauern wurden benzylalkoholfunktionalisierte Dendrone der ersten und zweiten Generation insgesamt problemlos wie gewöhnliche organische Verbindungen erhalten. Die Aufreinigung nach der Kupplungsreaktion erfolgte säulenchromatographisch auf Kieselgel, während aktivierte benzylchloridfunktionalisierte Dendrone direkt aus dem öligen Rohprodukt auskristallisierten und nach Waschen mit *n*-Hexan und Trocknen im nächsten Kopplungsschritt eingesetzt werden konnten. Im weiteren Verlauf der Dissertation wurde für die Aufreinigung nach der Kupplungsreaktion eine sehr effektive Fällungsreaktion entwickelt. Dazu wurde das Rohprodukt mit

Silbertrifluoracetat-Lösung als Ag^+ -Thioetherkomplex ausgefällt. Durch ausgiebiges Waschen dieses unlöslichen Komplexes mit organischen Lösungsmitteln konnten nicht thioetherhaltige Verunreinigungen problemlos entfernt werden. Durch Zersetzung des Komplexes mit NaCN-Lösung und Rückextraktion konnten die gereinigten Dendrone zurückgewonnen werden. Die Einheitlichkeit der gereinigten Dendrone konnte mittels GPC belegt werden, wie Abb. 60 anhand von D2-Cl mit einer Polydispersität von 1.15 relativ zu Polystyrolstandards zeigt. Auffällig war das schlechte Kristallisationsvermögen der nicht aktivierten Dendrone mit Benzylalkoholfunktionalität. Für die nicht aktivierten Dendrone konnte kein Lösungsmittel/-gemisch gefunden werden, aus dem das ölige Rohprodukt auskristallisierte. Bei Abzug des Lösungsmittels unter vermindertem Druck bildete sich dann ein weißes schaumartiges Produkt, das durch Zerkleinern mit dem Spatel die Dendrone in kristalliner Form lieferte. Durch sehr schnelles Abziehen des Lö-

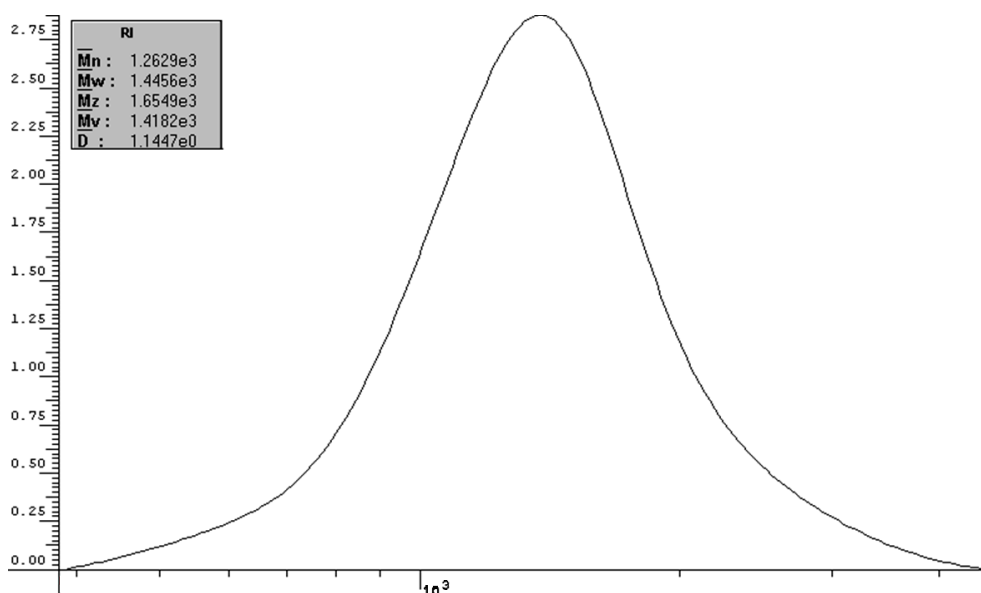


Abb. 60: Molekulargewichtsverteilung von D2-Cl relativ zu Polystyrolstandards

sungsmittels des Rohproduktes am Ölpumpenvakuum gelang es über 1 cm lange Dendronnadeln zu erzeugen, die in Abb. 61 gezeigt werden. Die schlechte Kristallisierbarkeit war dabei anscheinend keine Folge der peripheren *S-tert*-Butylthiofunktionalitäten, da auch Hawker und Fréchet zu Beginn ihrer Arbeiten die Dendrone nur als festes, schaumartiges Material erhalten konnten.^[218]

Schwieriger wurde die Dendronsynthese und Aufreinigung mit den verwendeten Methoden über die zweite Generation hinaus. Fortwährende Reaktionskontrolle mittels

DC und NMR wies auf eine deutliche Verlangsamung der Kupplungsreaktion in der Synthese des Dendrons dritter Generation hin. Im ^1H -NMR konnte die Abnahme der Benzylchloridfunktionalität und das Entstehen zweier neuer Benzylalkoholfunktionalitäten

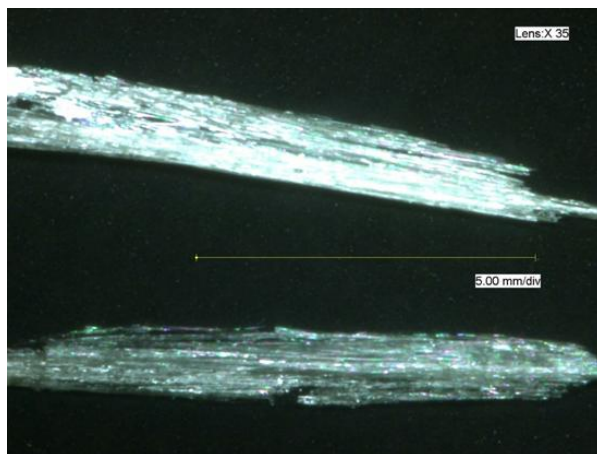


Abb. 61: Kristalline Nadeln von D2-OH im digitalen Mikroskop

direkt beobachtet werden. Mittels MALDI-TOF konnte das Entstehen zweier Produkte bestätigt werden. Dabei handelte es sich zum einen um das gewünschte Produkt (D3-OH) und zum anderen um das nur halb gekuppelte Produkt (D2/3-OH), bei dem nur eine Hydroxylgruppe des 3,5-Dihydroxybenzylalkohols reagiert hatte. Auch bei sehr langen Reaktionsdauern von 12 Tagen gelang kein vollständiger Reaktionsumsatz. Das dabei erhaltene Produkt stellte sich in dem in Abb. 62 gezeigten MALDI-TOF-Spektrum als ein

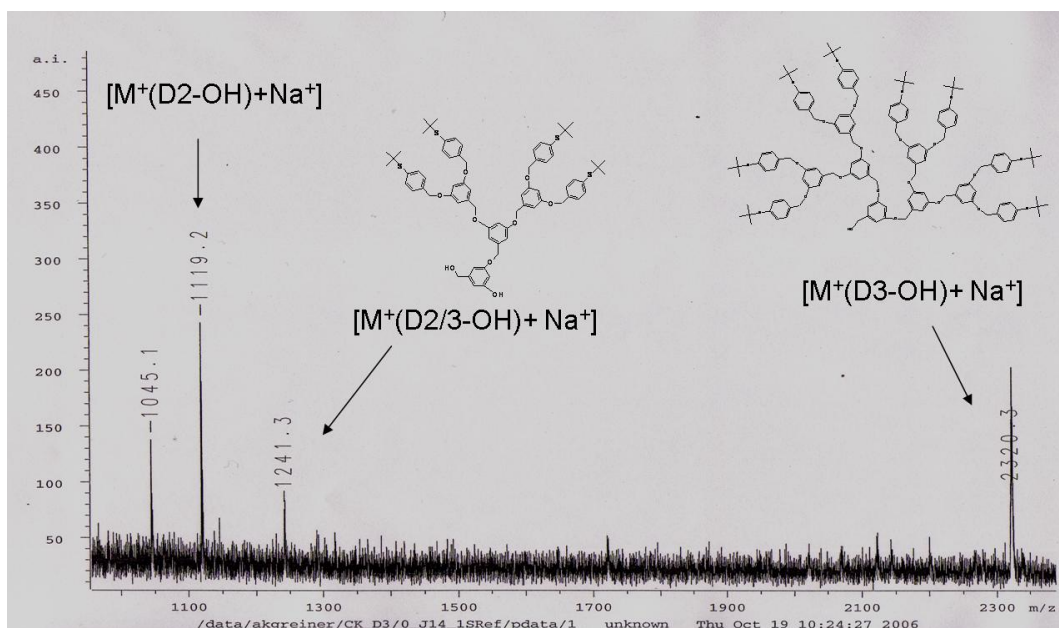


Abb. 62: MALDI-TOF des Produktes nach der dritten Kupplungsreaktion

Gemisch der beiden bereits erwähnten Kopplungsprodukte, des in der Aufarbeitung zum Benzylalkohol (D2-OH) hydrolysierten Benzylchlorids (D2-Cl), sowie eines dritten unbekannten Produktes heraus.

Es gelang nicht, das Produktgemisch mit herkömmlichen säulenchromatographischen Methoden aufzutrennen. Die einzelnen Komponenten zeigten alle nahezu das gleiche Retentionsverhalten, da die Moleküle sich in der Anzahl der einzelnen Funktionalitäten nicht aber wesentlich in der Art der Funktionalitäten unterschieden. Deshalb wurden molekulargewichtsabhängige Trennmethode wie Ultrafiltration oder Trennung über Merckogel[®] ausprobiert. Die höchste Trennleistung hatte dabei die Ultrafiltration, da hierbei Trennmembrane von passenden Molekularausschlussgewichten im Bereich von 500-2000 g/mol erhältlich waren. Der große Nachteil dieser Membrane war allerdings, dass sie für wässrige Lösungen konzipiert waren und inkompatibel mit den zum Lösen der Dendrone benötigten Lösungsmitteln waren. Die schlussendlich verwendeten Polyethersulfonmembrane konnten zwar geringe organische Lösungsmittelanteile tolerieren, bei den eingesetzten hohen Lösungsmittelanteilen verloren jedoch auch sie ihre Trennleistung.

4.5.2 Synthese von 4-(*tert*-Butylthio)benzylbromid

Zur Synthese von 4-(*tert*-Butylthio)benzylbromid wurde das in Abb. 63 gezeigte von Stühr-Hansen et al. entwickelte vierstufige Syntheseprotokoll ausgehend von 4-Bromthiophenol verwendet.^{[199][200]} Im ersten Schritt wurde dabei analog zur Synthese von 1,2-Bis(4-vinylphenyl)disulfid das freie Thiol durch eine S-*tert*-Butylschutzgruppe in einer Reaktion mit *tert*-Butylchlorid und AlCl₃ geschützt. In der nachfolgenden Umsetzung wurde diese Verbindung durch Zugabe von *n*-BuLi in die entsprechende Phenyllithiumverbindung überführt. Mit zugegebenem DMF kam es zu einer nukleophilen Additionsreaktion am nukleophilen Kohlenstoffatom der Phenyllithiumverbindung, so dass nach Hydrolyse das Aldehyd 4-(*tert*-Butylthio)benzaldehyd gebildet worden war. Durch NaBH₄ in MeOH wurde das Aldehyd zum entsprechenden Alkohol reduziert, der durch die Reaktion mit PBr₃ in das Benzylbromid umgewandelt werden konnte.

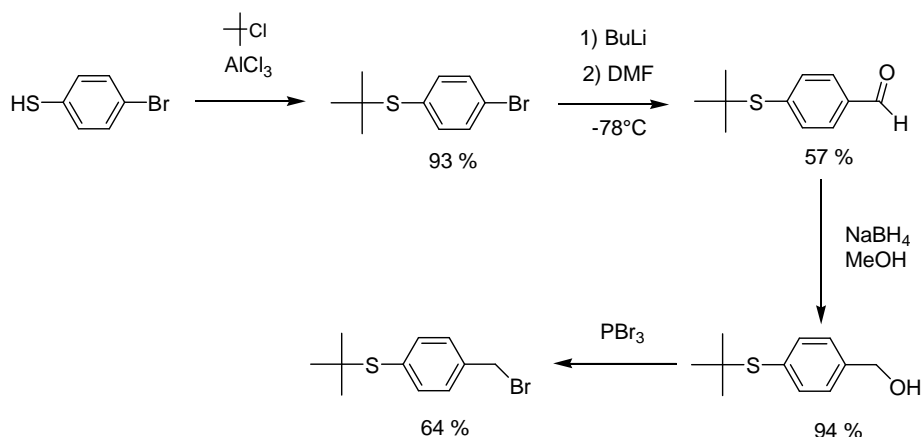
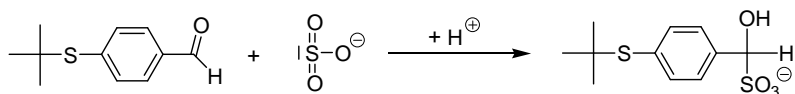


Abb. 63: Synthese von 4-(*tert*-Butylthio)benzylbromid ausgehend von 4-Bromthiophenol

Die durchgeführten Reaktionen erbrachten gute Ausbeuten. Bei der zweiten Synthesestufe musste indessen die Aufreinigung der Rohsubstanz gegenüber der Originalvorschrift verbessert werden. Grund dafür war die Verunreinigung des gewünschten Produktes 4-(*tert*-Butylthio)benzaldehyd durch *S-tert*-Butyl-(4-butylphenyl)sulfid, das in einer Nebenreaktion gebildet wurde. Die Bildung dieses Nebenproduktes konnte durch die gewählte tiefe Reaktionstemperatur von -78 °C zwar stark zurückgedrängt werden, in dem durchgeführten großen 100 g Ansatz erfolgte die Abfuhr der Reaktionswärme aber offenbar deutlich schlechter, so dass das Reaktionsgemisch bei Abbruch der Reaktion laut GC-MS-Analyse aus 7 % *S-tert*-butyl(4-butylphenyl)sulfid und 73 % des gewünschten Produktes, neben 18 % nicht umgesetzten Edukt bestand. Durch eine fraktionierte Vakuumdestillation konnte das Produktgemisch nicht vollständig in die Einzelkomponenten getrennt werden, da die Siedepunkte - wie auch aus den ähnlichen Retentionszeiten im GC-Chromatogramm geschlossen werden konnte – zu ähnlich waren. Das Aldehyd wurde deshalb durch die Bildung einer kristallinen Bisulfit-Additionsverbindung mit wässriger Natriumhydrogensulfitlösung selektiv wie in Abb. 64 gezeigt abgetrennt.^[226] Durch Erhitzen mit 1M H₂SO₄ wurde das Aldehyd wieder aus der Bisulfit-Additionsverbindung freigesetzt und wies im GC-MS eine Reinheit > 99 % auf.

Bildung der Bisulfit-Additionsverbindung



Zersetzung der Bisulfit-Additionsverbindung

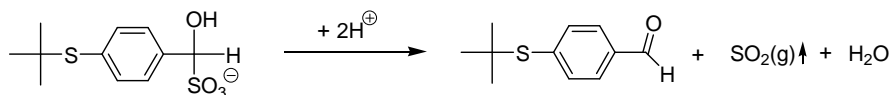


Abb. 64: Bildung und Zersetzung der Bisulfit-Additionsverbindung^[226]

Parallel zu der oben gezeigten Synthese war noch ein eigenes weiteres Syntheseprotokoll für 4-(*tert*-Butylthio)benzylbromid ausgehend von 4-Mercapto-benzoesäure entwickelt worden. Bei der Entwicklung des Syntheseprotokolls war klar, dass die Bildung des Benzylbromidderivats aufgrund der Reaktivität der Benzylbromidfunktionalität als letzte Stufe erfolgen sollte. Auch die Herstellung des Benzylbromids aus dem entsprechenden Benzylalkohol mit PBr_3 stellte eine klassische bewährte Reaktion dar, die beibehalten werden sollte. Das benötigte Benzylalkoholderivat konnte dann durch Reduktion des entsprechenden Esters mit LiAlH_4 erhalten werden. Zusammen mit der Veresterungsreaktion und der wie bisher durchgeführten Einführung der *S-tert*-Butylschutzgruppe ergab sich damit das in Abb. 65 gezeigte Syntheseprotokoll ausgehend von der kommerziell erhältlichen 4-Mercaptobenzoessäure.^[227]

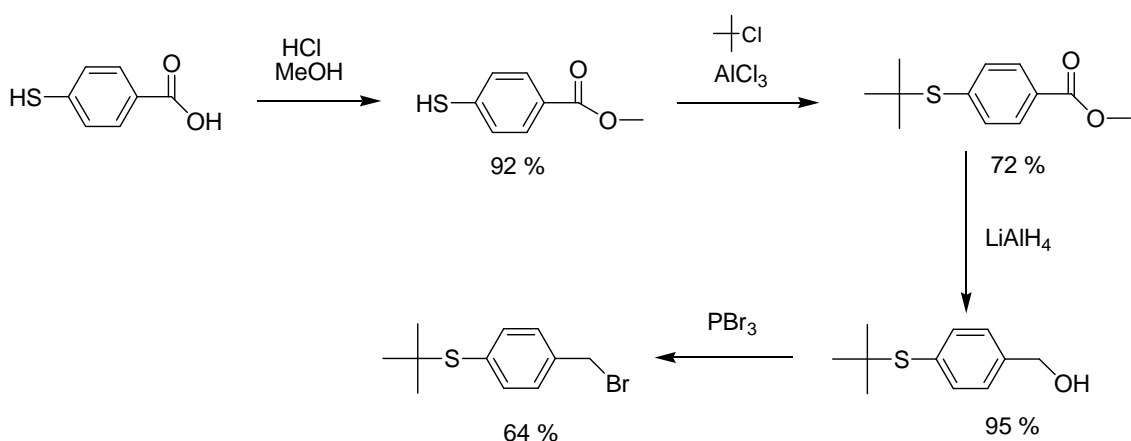


Abb. 65: Synthese von 4-(*tert*-Butylthio)benzylbromid ausgehend von 4-Mercaptobenzoessäure

4.5.3 Dendron-Goldnanopartikel–Hybridmaterialien

Ziel der Arbeiten im folgenden Abschnitt war die Belegung der Goldnanopartikeloberfläche mit den peripheren Thiolen der in dieser Arbeit neu synthetisierten Arylbenzyletherdendronen. Über die intrapartikuläre Anbindung von Dendronen sollten die Goldnanopartikel gezielt mit der am fokalen Endpunkt des Dendrons sitzenden Gruppe funktionalisiert werden. Wie eine Krake sollte sich das Dendron im Idealfall, wie in Abb. 66 angedeutet, mit seinen peripheren Schwefelatomen um die Goldnanopartikeloberfläche legen. Grundlage für eine mögliche stöchiometrische Funktionalisierung über eine Platzaustauschreaktion war dabei der in Abschnitt 3.3 diskutierte schnelle Austausch der Thiole an Defektstellen. Die Überlegung war hierbei, mit den Schwefelgruppen eines Dendrons möglichst viele locker gebundene Thiole an Defektstellen auszutauschen. In Verbindung mit der Größe eines Dendrons sollten dann keine Thiolfunktionalitäten eines weiteren Dendrons gegen die übriggebliebenen stärker gebundenen Thiole ausgetauscht werden können. Da die Wechselwirkung zwischen Thiolen und Goldoberflächen erheblich stärker ist als die nur schwache Wechselwirkung zwischen Thioethern und Goldoberflächen, sollte dabei nach Möglichkeit eine Entschützung der Thioether erreicht werden. In der Dendronsynthese hatte sich der Einsatz der *S-tert*-Butylschutzgruppe bis dahin bewährt, da es bei keiner der Monomer- oder Dendronsynthesen zu einer unerwünschten Entschützung oder Nebenreaktion der

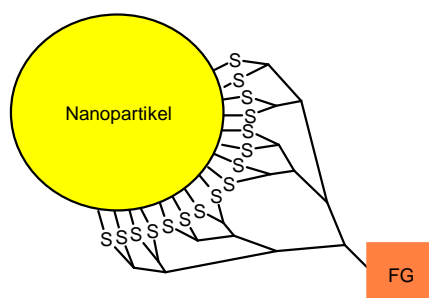


Abb. 66: Geplante Funktionalisierung der Goldnanopartikel über die Funktionalität am fokalen Endpunkt.

Schutzgruppe gekommen war. Die *tert*-Butylschutzgruppe ist neben Benzylschutzgruppen, Disulfiden und Amidomethylschutzgruppen eine der am

häufigsten verwendeten Schutzgruppe für Thiole. Ihre Entschützung gelingt mit einfachen Methoden mit HBF_4 ,^[228] Bromtrimethylsilan in Trifluoressigsäure (TFA)^[229] oder Trimethylsilyltrifluormethansulfonat in TFA^[230] oder $\text{Hg}(\text{acetat})$ in TFA.^[231] Das vermutlich mildeste Entschützungsprotokoll^[232] beinhaltet die in Abb. 67 gezeigte Reaktion mit 2-Nitrobenzolsulfonylchlorid (NPS-Cl) in Essigsäure und der darauffolgenden Reduktion des resultierenden unsymmetrischen Disulfids mit NaBH_4 . Die Spaltung der S-S Bindung kann alternativ auch mit Mercaptoethanol oder Thioglykolsäure erfolgen.^[233] Unter nicht sauren Bedingungen sind ansonsten nur wenige Entschützungsreaktionen vom Thioethern über Elektronentransfer- oder Dealkylierungsreaktionen zum Beispiel mit Natriummetall in Dimethylacetamid bekannt.^{[234][235]}

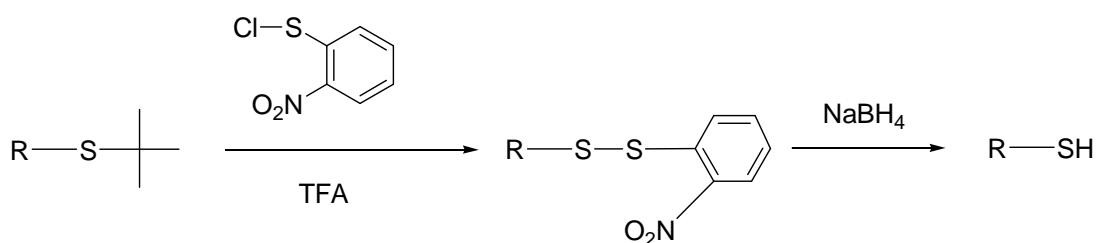


Abb. 67: Entschützungsprotokoll für S-*tert*-Butylthioether mit NPS-Cl/TFA

Zu Beginn der Arbeiten war nicht sicher, ob diese Entschützungsverfahren überhaupt angewandt werden mussten. Touaiba et al.^[236] hatten nämlich gezeigt, dass es bei auf Goldoberflächen adsorbierten *tert*-Butylthioethern zu spontanen Entschützung der *tert*-Butylschutzgruppe kommen kann. Die Autoren setzten dabei einen gesäuberten Goldfilm einer 0.1 M ethanolischen KOH Lösung von 1 mM 4-(*tert*-Butylthio)benzylbromid drei Tage lang aus. Danach wurde die Zusammensetzung der Goldoberfläche mit Photoelektronenspektroskopie gemessen. Anhand der Energien des 2p-Orbitals des Schwefelatomes konnte der Anteil von entschützten zu geschützten adsorbierten Thiolen gemessen werden. Dabei stellte sich heraus, dass es bei 60 % der adsorbierten Thiole zu einer Entschützung gekommen war, während bei der Triphenylmethyl-, Benzyl-, sowie der Methylschutzgruppe keine Entschützung abgelaufen war. Deshalb sollte es bei einer Belegung von Goldnanopartikeloberflächen mit *tert*-Butylthioether-funktionalisierten Dendronen ebenfalls zu einer teilweisen Entschützung kommen. In ersten Versuchen wurden deshalb Lösungen von Dodecanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln mit Dendronen versetzt und die Lösung 8 h auf 40 °C im Ölbad erwärmt. Dabei sollte es zu einer Platzaustauschreaktion kommen, die von einer Art Chelateffekt der multidentanten

Dendronliganden getrieben würde.

Nach Ablauf der Reaktionsdauer wurden die Goldnanopartikel ausgefällt und in der Zentrifuge mehrmals gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. In ^1H -NMR-Spektren konnten allerdings keinerlei Signale der Dendrone entdeckt werden. Als gut sichtbare Sonden im ^1H -NMR dienten dabei die Signale der Benzylgruppen sowie der *tert*-Butylschutzgruppe. Erklärt werden kann dieses Verhalten durch die hohe Stabilität der S-Au-Bindung des Dodecanthiols, die einen Austausch gegen die labile Thioether-Au-Bindung thermodynamisch ungünstig werden ließ. Denn bevor es zu einer Entschützung kommen konnte, musste der Thioether auf der Goldoberfläche gebunden werden.

Daraufhin wurden instabile nur durch Phasentransferkatalysator stabilisierte Goldnanopartikeldispersionen, wie sie in der ersten Stufe der Synthese der DIMAP-stabilisierten Goldnanopartikel entstehen, mit Lösungen von Dendronen versetzt. Dabei kam es innerhalb weniger Minuten zum Ausfall der Goldnanopartikel. Die ausgefallenen Goldnanopartikel ließen sich in keinem Lösungsmittel mehr dispergieren, was auf große Aggregate hindeutete und eine nähere Untersuchung mittels TEM, DLS und NMR unmöglich machte. Spekuliert werden kann hier auf eine Bildung von Goldnanopartikel-Hybridmaterialien, bei der einzelne Goldnanopartikel durch die Thioethergruppen einzelner Dendronärmchen vernetzt wurden. Analog zu den bekannten Entschützungsprotokollen, in denen weiche Schwermetallkationen wie Hg^{2+} im sauren Milieu zur Abspaltung der *tert*-Butylschutzgruppe führten,^[231] wurde eine Entschützung im sauren Milieu auf Goldoberflächen erwartet. Zugabe von TFA zu Dispersionen von Dodecanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln in Anwesenheit von Dendronen führte bei Raumtemperatur allerdings nicht zur Beladung der Goldnanopartikel mit entschützten Dendronen. Zusatz von größeren Mengen TFA zu Dispersionen von Dodecanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln und darin gelösten Dendronen führte beim Erwärmen zum Ausfall der Goldnanopartikel als Aggregate. Kontrollversuche, bei denen Goldnanopartikel unter den gleichen Bedingungen mit TFA versetzt wurden, zeigten, dass die Goldpartikel unter der Säureeinwirkung aggregierten. Ohne TFA Zugabe blieb die Aggregation der Goldnanopartikel aus.

Nachdem die kontrollierte Beladung von Goldnanopartikeln über Platzaustauschreaktionen nicht gelang, wurde an der direkten Entschützung der Dendrone gearbeitet. Wie bereits erwähnt, finden fast alle Entschützungen im stark sauren Milieu statt. Die Entschützungsreaktion ist dabei die Umkehrung der säurekatalysierten Einführung der Schutzgruppe. Dabei kommt es zur Abspaltung eines *tert*-Butylkations, dass dann in

gasförmiges Isobuten und ein Proton zerfällt. Im Gegensatz zur Entschützung von *tert*-Butyl geschützten Alkoholen sind die resultierenden Thiole viel stärkere Nukleophile, so dass es sehr schwierig ist, das Gleichgewicht auf die Seite der freien Thiole zu verschieben. Das gelingt erst durch Binden der Thiole als Schwermetallthiolate oder Abfangen der *tert*-Butylkationen mit anderen Verbindungen wie zum Beispiel Anisol.

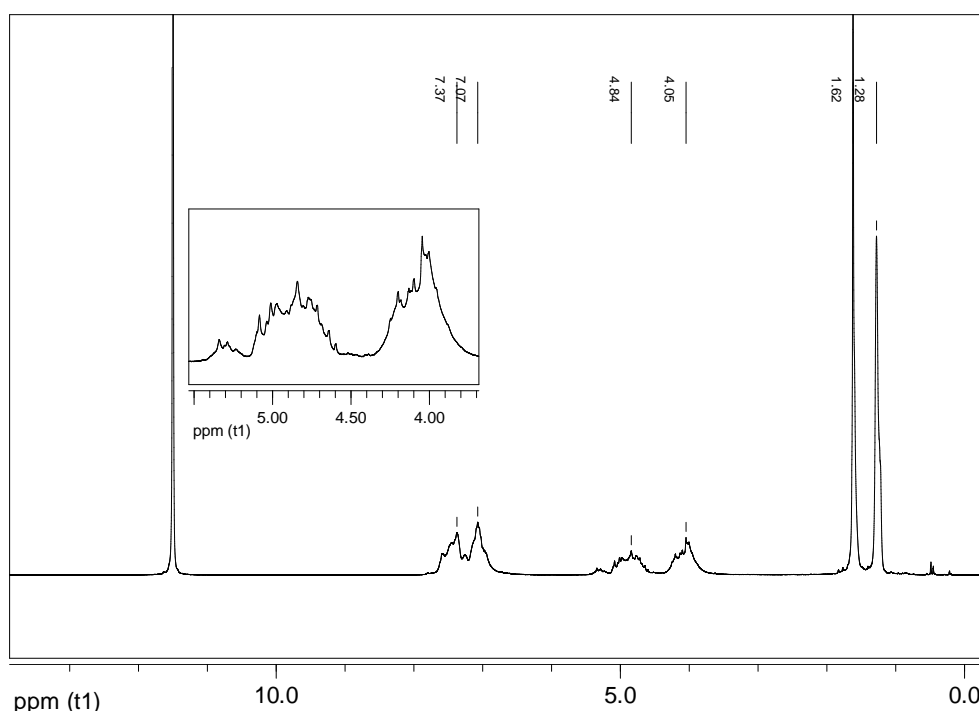


Abb. 68: ^1H -NMR-Spektrum von D2-OH in d_1 -TFA

Nachdem bei mehreren säurekatalysierten Entschützungsversuchen der Dendrone in ^1H -NMR-Spektren Signale registriert wurden, die auf Nebenreaktionen hinwiesen, wurde in Kontrollversuchen die Stabilität der Dendrone gegenüber Säuren untersucht. Dazu wurden ein paar Milligramm der Dendrone erster und zweiter Generation in d_1 -TFA oder d_4 -Essigsäure gelöst und nach 3 h ein ^1H -NMR Spektrum gemessen. Neben einer deutlichen Bandenverbreiterung, die alle Signale betraf, wurden anstelle scharfer Signale der benzyischen Protonen viele einzelne sich überlagernde Signale registriert wie Abb. 68 zeigt. Damit war die plausibelste Nebenreaktion der Abbau des Dendrongerüsts durch eine säurekatalysierte Spaltung der Benzyletherfunktionalität.

Als Ausweg blieb die Synthese von Goldnanopartikeln in Anwesenheit von Dendronen als Stabilisator. In Abwesenheit stärker bindender Liganden gelang es auf diese Weise, Goldnanopartikel mit schwach bindenden Liganden zu stabilisieren. Bei den auf diese

Weise hergestellten Goldnanopartikeln könnten die Dendrimere je nach Generation zudem als Templat für das Nanopartikelwachstum dienen^[237] und somit Goldnanopartikel entsprechend der jeweiligen Dendrimergröße gebildet werden. So berichteten Jiang et al. von der Synthese sehr stabiler Benzylether-stabilisierter Goldnanopartikel.^[238] Die unerwartet hohe Stabilität dieser Goldnanopartikel erklärten die Autoren damit, dass die Goldnanopartikel in der ersten und zweiten Dendrongeneration über die fokale Benzylalkoholfunktionalität wie in Abb. 69 gezeigt, stabilisiert wurden.

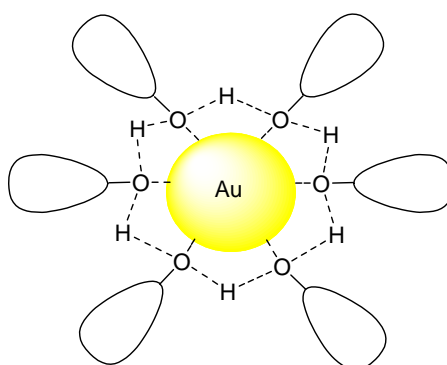


Abb. 69: Benzylether-Dendron-stabilisierte Goldnanopartikel nach Jiang et al.^[238]

Als Folge dieser Bindungsart konnten auf der Goldnanopartikeloberfläche Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Der Nachweis der Wasserstoffbrückenbindung erfolgte durch die im IR deutlich sichtbare Verschiebung der Hydroxylbande zu höheren Wellenzahlen hin. Ab der dritten Generation war der sterische Anspruch der Dendrone dann zu groß, so dass dieser Bindungsmechanismus ausschied und die Goldnanopartikel nur noch durch den inkapsulierenden Effekt der Dendrone stabilisiert wurden.

Mit den in dieser Arbeit hergestellten Dendronen konnten ebenfalls Goldnanopartikel in einem Brust-Schiffrin analogen Protokoll hergestellt werden. Die Nanopartikel waren in Lösung mehrere Tage lang stabil. Ausfällen aus der toluolischen Stammlösung mit Ethanol und Waschen mit Ethanol führte jedoch zu einer irreversiblen Aggregation.

Zum Klären des genauen Bindungsmechanismus der dendronstabilisierten Goldnanopartikel konnten in dieser Arbeit damit keine weiteren Untersuchungen gemacht werden. Eine Bindung könnte mit peripheren Thioethergruppen oder mit der fokalen Benzylalkoholgruppe nach Jiang et al.^[238] und eventuell mit einer Inkapsulierung über die dendritischen Benzylethergruppen erfolgen. Angesichts dieser verschiedenen

konkurrierenden Bindungsmöglichkeiten wird eine stöchiometrisch kontrollierte Bildung von Goldnanopartikel-Dendron-Konjugaten schwierig sein. Aufgrund der Starrheit des Arylbenzylethergerüsts ist zudem eine interpartikuläre Belegung der Goldnanopartikel wahrscheinlicher als eine intrapartikuläre Belegung der Goldnanopartikel mit Dendronen.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, ein neuartiges Konzept zur gezielten stöchiometrischen Funktionalisierung von Nanopartikeln zu entwickeln.

Bei hinreichend kleinen Initiatorkonzentrationen wurde eine Monofunktionalisierung von Goldnanopartikeln über eine radikalische Oberflächenpolymerisation erreicht. Dazu wurde auf Goldnanopartikeln, die durch eine Hülle von 4-Vinylthiophenol stabilisiert waren, durch eine freie radikalische Polymerisation die Radikalstarterfunktionalität immobilisiert. Zur Herstellung der 4-Vinylthiophenol-stabilisierten Goldnanopartikel wurde ein modifiziertes Brust-Schiffrin Protokoll mit 1,2-Bis(4-vinylphenyl)disulfid als Precursor für das instabile 4-Vinylthiophenol entwickelt. 1,2-Bis(4-vinylphenyl)disulfid wurde dabei durch zwei mehrstufige Syntheserouten ausgehend von 4-Bromthiophenol synthetisiert. Der Nachweis der Monofunktionalisierung gelang dabei durch eine im Transmissions-elektronen-Mikroskop sichtbare Dimerisierung über Amidfunktionen mit 1,7-Heptandiamin.

Die monofunktionalisierten Goldnanopartikel wurden anschließend zur Herstellung von Hybridmaterialien auf Basis von Nanopartikel/Polyallylamin Copolymeren verwendet. Die Beladung des Polymers mit Goldnanopartikeln erfolgte dabei erneut über eine Amidbindung zwischen den carboxylmonofunktionalisierten Goldnanopartikeln und den Aminofunktionen des Polymers. Hierbei wurde eine kettenförmige Anordnung der Goldnanopartikel beobachtet.

Die Übertragung der mit Goldnanopartikeln erzielten Ergebnisse auf MEMO-stabilisierte TiO_2 -Nanopartikel wurde getestet, wobei eine vollständige Polymerisation der oberflächengebundenen Methacrylate noch nicht erreicht werden konnte. Als entscheidender Faktor für das Gelingen einer stöchiometrischen Funktionalisierung mittels einer freien radikalischen Oberflächenpolymerisation wurde dabei die Besetzungsdichte mit Vinylgruppen auf der Nanopartikeloberfläche identifiziert.

Im letzten Abschnitt der Arbeit wurde die Grundlage für neue Hybridmaterialien auf der Basis von Goldnanopartikel-Dendrimer-Konjugaten gelegt. Dabei wurden Arylbenzyl-etherdendrone mit peripheren Thiofunktionalitäten bis zur dritten Generation synthetisiert. Der Aufbau des Dendrongerüsts erfolgte dabei durch ein repetitives Syntheseprotokoll aus Williamsonscher Ethersynthese und Aktivierung mit Thionylchlorid zum entsprechenden Benzylchlorid. Ab der dritten Generation war es unter den

eingesetzten Reaktionsbedingungen nicht möglich, die Dendrone in reiner Form zu erhalten. Zur Synthese des als Ausgangsmolekül benötigten 4-(*tert*-Butylthio)-benzylbromids wurde ein neues mehrstufiges Syntheschema ausgehend von 4-Mercaptobenzoessäure entwickelt, und ein literaturbekannter Syntheseweg ausgehend von 4-Bromthiophenol verifiziert.

Aufgrund der Labilität des Arylbenzylethergerüsts kam es bei der Entschützung der *tert*-Butylschutzgruppe zu einer Zersetzung der Dendrone, so dass Goldnanopartikel-Dendrimer-Konjugate bisher nur mit geschützten Dendronen hergestellt wurden. Derartige Goldnanopartikel-Dendrimer-Konjugate waren nur in Lösung stabil und konnten bisher nicht näher charakterisiert werden.

6 Ausblick

Die in der Zusammenfassung vorgestellten Ergebnisse ermöglichen eine Vielzahl von weiterführenden Anwendungen und Modifikationen.

Durch die Universalität der exemplarisch an Goldnanopartikeln gezeigten Methode der Monofunktionalisierung sowie der kommerziellen Verfügbarkeit einer großen Anzahl von funktionalisierten Initiatoren sollte es in Zukunft möglich sein, eine Vielfalt von Nanopartikeln mit einer großen Bandbreite von Funktionalitäten auszurüsten. Derartige stöchiometrisch funktionalisierte Nanopartikel ermöglichen anschließend die kontrollierte Synthese von Nanohybridmaterialien. Hierbei ist insbesondere an eine Beladung der Nanopartikel mit biologisch oder pharmazeutisch aktiven Molekülen zu denken.

Um dem Ziel einer breiten Plattformtechnologie näherzukommen, ist es notwendig, die Effizienz und Kontrolle der radikalischen Oberflächenpolymerisation weiterzuverbessern. Neben der Erhöhung der Ausbeute an monofunktionalisierten Nanopartikeln muss die Verlässlichkeit des Polymerisationsprozesses noch gesteigert werden. Dies kann zum einen durch eine Kontrolle des Polymerisationsprozesses in Form einer kontrolliert radikalischen Polymerisation wie ATRP geschehen. Zum anderen sollte versucht werden, Faktoren wie der Tensideinfluss, die bisher schon eine Kontrolle der Oberflächenpolymerisation ermöglichten, systematisch zu untersuchen und zu verbessern. So ist zum Beispiel denkbar, vinylmonomerstabilisierte Nanopartikel durch die Wahl eines entsprechenden Tensids in Form von micellaren Systemen in wässrigen Lösungen zu dispergieren. Hierdurch könnte die freie radikalische Polymerisation auf ähnliche Art wie eine Emulsionspolymerisation ablaufen. Die Micelle bildet hierbei den Polymerisationsraum für 4-Vinylthiophenol-stabilisierte Goldnanopartikel. Voraussetzung für die Durchführbarkeit einer derartigen Polymerisation ist, dass Initiatorradikale aus der wässrigen Phase immer noch zur Oberfläche des Nanopartikels gelangen.

Auch der Einsatz anderer thiofunktionalisierter Vinylmonomere auf Basis von aliphatischen Alkenen oder Methacrylaten sollte untersucht werden. Aufgrund der zu erwartenden wesentlich stabileren und höher geordneten Monolagen dieser Monomere könnte eine wesentlich höhere Effizienz und Kontrolle der stöchiometrischen Funktionalisierung erzielt werden.

Die gezielte Regulation der Besetzungsdichte der Vinylmonomere auf der Nanopartikeloberfläche könnte dazu genutzt werden, die Anzahl der durch den

radikalischen Polymerisationsprozess immobilisierten Initiator-moleküle zu kontrollieren. Denkbar ist, dass bei sinkender Besetzungsdichte der Vinylmonomere die Polymerisation nur noch in einem partiellen Bereich der Nanopartikeloberfläche abläuft und dann abbricht, so dass in anderen Bereichen der Nanopartikeloberfläche weitere Initiator-moleküle eine Polymerisation auslösen könnten.

Im Bereich der Dendronsynthese muss eine leichter abspaltbare Thiol-schutzgruppe eingesetzt werden, die die Beibehaltung der bisherigen repetitiven Aktivierungs- und Kopplungsschritte erlaubt. Einsetzbar sind hier unsymmetrische Disulfide, die reaktiv geschützt werden können.

Diese geschützten Thiolgruppen können für die Belegung von metallischen Nanopartikeln oder zur Bildung von Thiolaten genutzt werden. Metallothiolat-Dendrone könnten eine neue Klasse von interessanten Molekülen für Self-Assembly-Prozesse darstellen, da zwischen den Metallatomen und den Thiolgruppen starke sekundäre Wechselwirkungen bestehen.

Potentiell nutzbar sind diese Metallthiolatdendrone zum Beispiel in energiesammelnden Systemen („light harvesting systems“), da Thiolate wie Kupferthiolat mit Licht angeregt werden können. Durch die konvergierende Struktur der Dendrone kann somit die Energie am fokalen Endpunkt der Dendrone konzentriert werden. Bisher wurden ähnliche Systeme mit peripher am Dendrongerüst angeordneten Farbstoffmolekülen realisiert.

7 Experimenteller Teil

7.1 Verwendete Reagenzien und Chemikalien

Aceton	BASF, > 99, gereinigt durch Trocknung durch Destillation über CuSO ₄ und Lagerung über Molsieb 4 Å
Acetonitril	Acros, HPLC Grade, eingesetzt wie erhalten
Acetonitril	Acros, HPLC grade, eingesetzt wie erhalten
Acetylchlorid	Aldrich, 99 %, destilliert
Aluminiumoxid, basisch	Fluka, eingesetzt wie erhalten
Aluminiumoxid, neutral	Woelm Pharma, eingesetzt wie erhalten
Aluminiumtrichlorid	BASF, eingesetzt wie erhalten
Amberlite IR-400	Fluka, mit MeOH und THF gewaschen
Ammoniakwasser 25%,	Riedel-de Haën, eingesetzt wie erhalten
Anisol	Aldrich, 99 %, destilliert über CaH ₂
9-Anthracenmethanol	Acros, 98 %, eingesetzt wie erhalten
Argon	Air Liquide, 99.998 %, eingesetzt wie erhalten
4,4'-Azobis(4-cyan-pentansäure)	Fluka, purum, > 97 %, eingesetzt wie erhalten
2,2'-Azobis-(isobuttersäureamidin-dihydrochlorid)	Aldrich, 97 %, eingesetzt wie erhalten
basisches Bismutnitrat	Chemikalienausgabe, eingesetzt wie erhalten
Bortribromid	Fluka, purum, > 99 %, eingesetzt wie erhalten
Brom	Aldrich, > 99 %, eingesetzt wie erhalten
2-Bromisobutylbutyrat	Fluka, 99.5 %, destilliert über CaH ₂
4-Bromthiophenol	Alfa-Aesar, 98 %, eingesetzt wie erhalten
<i>n</i> -BuLi	Acros, 2.5 M in Hexan, eingesetzt wie erhalten
<i>tert</i> -Butylchlorid	Merck, destilliert über Kaliumcarbonat

Experimenteller Teil

4- <i>tert</i> -Butylcatechin	Fluka, > 98 %, eingesetzt wie erhalten
<i>tert</i> -Butylmethylether	Infracor/Degussa, destilliert
Calciumhydrid	ABCR, eingesetzt wie erhalten
Chloroform	BASF, destilliert über Kaliumcarbonat
Chloroform-d ₁	Roth, ≥ 99.5 %, eingesetzt wie erhalten
4-Chlorstyrol	Acros, 99 %, eingesetzt wie erhalten
Desmodur	Bayer, eingesetzt wie erhalten
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	Fluka, 98 %, eingesetzt wie erhalten
Dibutylzinndimethoxid	Aldrich, purum, eingesetzt wie erhalten
Diethylether	Chemikalienausgabe getrocknet über KOH und abdestilliert
3,5-Dihydroxybenzylalkohol	Acros, 98%
Diisopropylcarbodiimid	Aldrich, 99 %, eingesetzt wie erhalten
Dimethylacetamid	Aldrich 99.5 %, eingesetzt wie erhalten
4-Dimethylaminopyridin	Aldrich, 99 %, eingesetzt wie erhalten
Dimethylformamid	BASF, destilliert über Desmodur und Zinn(II)- octoat
Dimethylsulfoxid	Fluka, p.a., eingesetzt wie erhalten
Dimethylsulfoxid-d ₆	Merck, eingesetzt wie erhalten
Di- <i>tert</i> -butylpyridin	Acros, 97 %, eingesetzt wie erhalten
Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol	Acros, ≥ 98.8 %, eingesetzt wie erhalten
Di- <i>tert</i> -butyldisulfid	Acros, 98 %, eingesetzt wie erhalten
Dithranol	Fluka, puriss. p.a., ≥ 99.0 %, eingesetzt wie erhalten
Dodecanthiol	Merck, > 98 %, eingesetzt wie erhalten
Ethanol	BASF, destilliert
FeCl ₃ (wasserfrei)	Chemikalienausgabe, eingesetzt wie erhalten
Gold	Degussa, 99.9 %, eingesetzt wie erhalten

Experimenteller Teil

HCl	KMF Optichem, 37 %, eingesetzt wie erhalten
Heptan	Riedel-de Haën, destilliert
1,7-Heptandiamin	Aldrich, 99 %, eingesetzt wie erhalten
<i>n</i> -Hexan	BASF, technisch, destilliert
Kaliumcarbonat	BASF, am Ölpumpenvakuum getrocknet
Kaliumfluorid	Aldrich, p.a.
Kaliumiodid	Aldrich, p.a.
Kieselgel	Merck, eingesetzt wie erhalten
18-Krone-6	Acros, 99 %, eingesetzt wie erhalten
Kupfer(I)-bromid	Fluka, Lagerung und Handhabung in Glovebox
Lithiumtriethylborhydrid	Aldrich 1.0 M in THF
Magnesiumspäne	Acros, eingesetzt wie erhalten
Magnesiumsulfat	Chemikalienausgabe, eingesetzt wie erhalten
4-Mercaptobenzoessäure	SF-Chem, 98 %, eingesetzt wie erhalten
Methanol	BASF, > 98 %, gereinigt durch Trocknung und Destillation über Na
Methanol-d ₄	Aldrich, p.a., eingesetzt wie erhalten
Methyltriphenylphosphoniumbromid	Lancaster, > 98 %, eingesetzt wie erhalten
Natriumborhydrid	Riedel-de Haën, 95 %, eingesetzt wie erhalten
Natriumchlorid	Riedel-de Haën, 99% eingesetzt wie erhalten
Natriumcyanid	Degussa, eingesetzt wie erhalten
Natriumhydrid	Aldrich, 60 % Dispersion in Mineralöl, in Umkehrfritte mit Pentan gewaschen
Natriumhydrogencarbonat	Merck, 99.5 %, eingesetzt wie erhalten
Natriumhydrogensulfit	BASF, 40 % wässrige Lösung, eingesetzt wie erhalten
Natriumhydroxid	Merck, eingesetzt wie erhalten
Natriumsulfat	Riedel-de Haën, eingesetzt wie erhalten

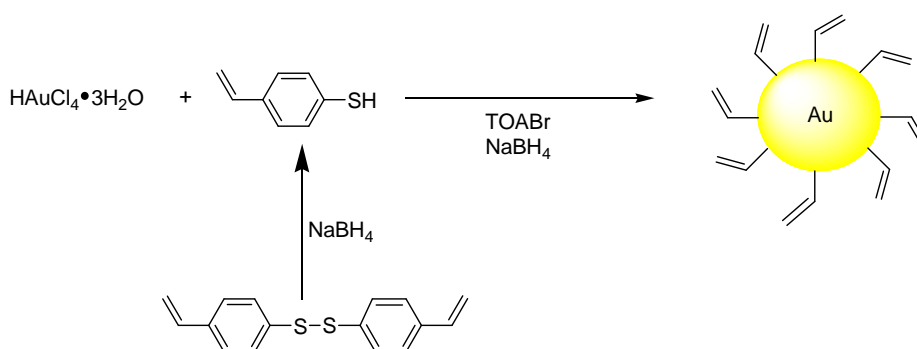
Experimenteller Teil

Ni(dppp)(II)-chlorid	Acros, 99 %, eingesetzt wie erhalten
Nickel(II)-acetat Tetrahydrat	Fluka, p.a. > 99.0 % (T), eingesetzt wie erhalten
Pentamethylen-diethylen-triamin	Acros, 98 %, destilliert
<i>n</i> -Pentan	Riedel-de Haën, > 99.5 %, eingesetzt wie erhalten
Phosphortribromid	Aldrich, 99 %, eingesetzt wie erhalten
Phosphorpentoxid	Grüning, eingesetzt wie erhalten
Polyallylaminhydrochlorid $M_w = 70\,000$	Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Polyallylaminhydrochlorid $M_w = 15\,000$	Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Schwefelsäure	Bayer, chemisch rein
Tetrachlorkohlenstoff	Riedel-de Haën, p.a., destilliert
Tetrachlorogoldsäure-Trihydrat	Nanosolutions GmbH, eingesetzt wie erhalten
Tetrahydrofuran	mit LiAlH_4 destilliert
Tetra- <i>n</i> -octylammonium-bromid	Meck, 98 %, eingesetzt wie erhalten
Thionylchlorid	BASF, destilliert über Triphenylphosphit
Titan(IV)propyloxid	Fluka, 98 %, eingesetzt wie erhalten
Toluol	BASF, gereinigt durch Trocknung und Destillation über Kalium/ Benzophenon
3-Trimethoxysilylpropyl-methacrylat	SCS, destilliert über CaH_2
Triphenylphosphin	BASF, eingesetzt wie erhalten
Vinylbromid	Aldrich, 1.0 M in THF, purum, eingesetzt wie erhalten
Wasser- d_2	Aldrich
Weinsäure	Schalter der Chemikalienausgabe, eingesetzt wie erhalten
Zinn(II)-octoat	Fluka, purum, eingesetzt wie erhalten

7.2 Darstellung der Nanopartikel

7.2.1 Synthese von Goldnanopartikeln

7.2.1.1 Synthese 4-Vinylthiophenol-stabilisierter Goldnanopartikel

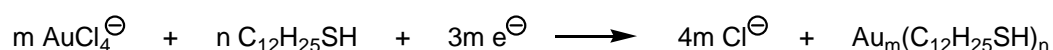


174 mg (0.44 mmol, 1.00 eq.) $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurden in 50 mL Reinstwasser in einen mit Königswasser gesäuberten 250 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter, Argonhahn, Rückschlagventil nach Stutz und Magnetprüher gelöst. Anschließend wurde eine Lösung von 1.07 g (1.96 mmol, 4.40 eq.) Tetra-*n*-octylammoniumbromid in 50 mL Toluol hinzugegeben und nach 15 min Rühren 96 mg (0.355 mmol, 0.80 eq.) 1,2-Bis(4-vinylphenyl)disulfid) zu der weinroten organischen Phase hinzugefügt. Der Tropftrichter wurde mit 50 mL einer frisch präparierten Lösung von 186 mg (1.95 mmol, 4.40 eq.) NaBH_4 befüllt und innerhalb von 20 min unter starkem Rühren in den Ansatz getropft. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurden die Phasen in einem Scheidetrichter getrennt und die organischen Phasen zweimal mit 20 mL destilliertem Wasser, dann mit 20 mL Salzwasser gewaschen und anschließend über Na_2SO_4 getrocknet. Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ergab 1.22 g Goldnanopartikel, die immer noch Tetra-*n*-octylammoniumbromid enthielten.

IR (v/cm^{-1} , ATR): 3687 (w), 2963 (s), 2923 (s), 2854 (s), 2364 (w), 1720 (w), 1625 (w), 1590 (w), 1483 (m), 1464 (s), 1377 (w), 1346 (w), 1261 (m), 1220 (w), 1085 (s), 1019 (s), 1013 (s), 988 (w), 972 (w), 897 (w), 853 (w), 800 (s), 753 (m), 722 (s), 673 (m), 614 (w), 595 (w)

DLS:	Monodisperse Partikel mit 3 nm Durchmesser
TEM:	Partikel mit einer engen Größenverteilung im Bereich von 3-5 nm (siehe Abb. 31)

7.2.1.2 Synthese Dodecanthiol-stabilisierter Goldnanopartikel^[67]



612 mg (1.55 mmol, 1.00 eq.) Tetrachlorgoldsäure-Trihydrat wurden in einem mit Königswasser gereinigten 500 mL Zweihalskolben mit Tropftrichter und Magnetrührer in 170 mL Reinstwasser gelöst, wobei eine orangefarbene Lösung entstand. Dazu wurde eine Lösung von 3.74 g (6.80 mmol, 4.37 eq.) Tetra-*n*-octylammoniumbromid in 80 mL Toluol gegeben, wobei sich die zunächst farblose organische Phase rötlich färbte und die wässrige Phase aufhellte. Dann wurden 137 µL (0.56 mmol, 0.36 eq.) Dodecanthiol zugegeben. Unter starkem Rühren wurden die zwei Phasen durchmischt und über einen Zeitraum von ca. 10 Minuten eine Lösung von 653 mg (17.3 mmol, 11.3 eq.) Natriumborhydrid in 110 mL Reinstwasser zugetropft. Dabei verdunkelte sich die organische Phase und färbte sich schließlich schwarz, während sich die wässrige Phase entfärbte. Nach weiteren 3 Stunden starken Rührens wurde die organische Phase schließlich abgetrennt (ggf. ausgefallenes elementares Gold wurde ebenfalls abgetrennt) und das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer entfernt. Der dabei anfallende schwarze Feststoff wurde in wenig Toluol gelöst. Diese Lösung wurde mit 400 mL Ethanol gemischt und zur Ausfällung der Nanopartikel für einige Stunden im Kühlschrank aufbewahrt. Das Lösungsmittelgemisch wurde anschließend dekantiert und der erhaltene schwarze Feststoff im Zentrifugengläschen vier weitere Male in Ethanol aufgeschlämmt und abzentrifugiert. Von der Ethanolphase wurde ein Tropfen auf eine Kieselgelplatte aufgetropft und mit Dragendorff-Reagenz auf die Abwesenheit von Tetra-*n*-octylammoniumbromid getestet, was ab der dritten Ethanolphase der Fall war. Nach mehrtägigem Trocknen der Goldnanopartikel am Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz erhielt man 530 mg Goldnanopartikel. Die Nanopartikel waren in Toluol, CH₂Cl₂ und THF suspendierbar, nicht jedoch in Wasser, Methanol oder Ethanol.

Experimenteller Teil

IR (KBr, $\tilde{\nu}_{\max}$ /cm⁻¹): 2919 (w), 2850 (w), 1717 (w), 1654 (w), 1562 (m), 1460 (w), 1353 (w), 1264 (w), 1105 (w), 722 (m), 588 (m)

DLS: Monodisperse Partikel mit 3 nm Durchmesser

TEM: Partikel mit einer engen Größenverteilung im Bereich von 3-5 nm

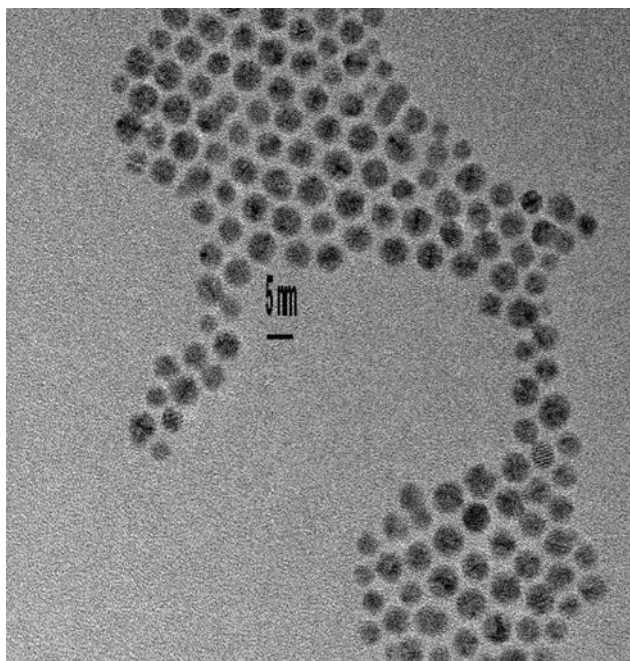


Abb. 70: TEM-Aufnahme Dodecanthiol-stabilisierter Goldnanopartikel

Röntgenweitwinkelstreucurve: Identisch mit Literaturdaten^[239]

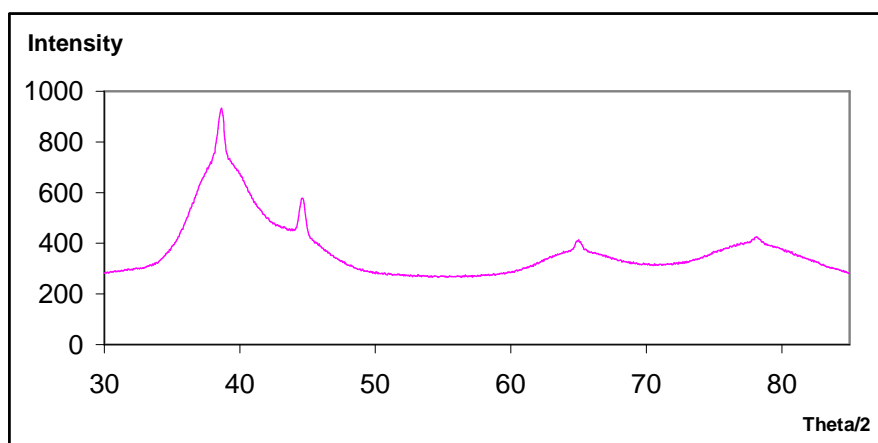


Abb. 71: Röntgenweitwinkelstreucurve

Feld-Fluss-Fraktionierung: Symmetrischer und relativ schmaler Peak

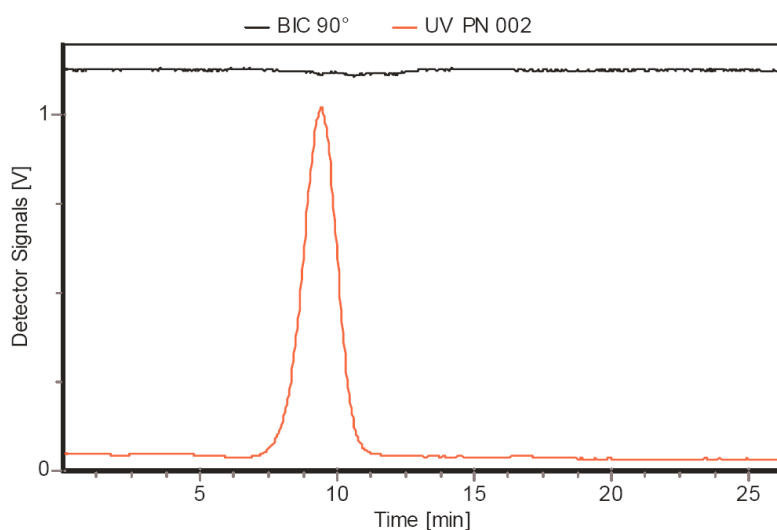
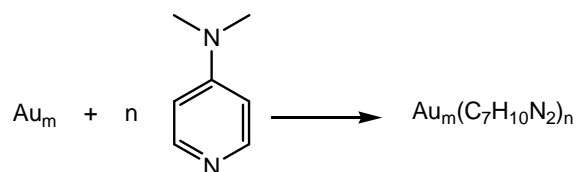
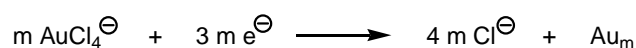


Abb. 72: Feld-Fluss-Fraktionierung Dodecanthiol-stablisierter Goldnanopartikel

7.2.1.3 Synthese Dimethylaminopyridin-stablisierter Goldnanopartikel^[240]



258 mg (761 μmol , 1.00 eq.) Tetrachlorgoldsäure wurden in 25 mL Wasser gelöst. Dazu wurde eine Lösung von 925 mg (1.69 mmol, 2.22 eq.) Tetra-*n*-octylammoniumbromid in 68 mL Toluol gegeben, wobei sich die farblose organische Phase rotorange färbte. Nach 5 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde eine Lösung von 320 mg (8.46 mmol, 11.1 eq.) Natriumborhydrid in 21 mL entionisiertem Wasser hinzugefügt. Zur Durchmischung der Phasen wurde weitere 30 Minuten kräftig gerührt. Die organische Phase färbte sich dabei tiefrot, während die wässrige Phase aufklarte. Das Reaktionsgemisch wurde in einen Scheidetrichter gegeben, die wässrige Phase verworfen und die organische Phase nacheinander mit 10 mL verdünnter (0.1 mol/L) Schwefelsäure, 10 mL verdünnter (0.1 mol/L) Natronlauge und dreimal mit 10 mL

entionisiertem Wasser gewaschen. Die abgetrennte organische Phase wurde in zwei Zentrifugengläser gefüllt und jedes der Gläser mit 230 mg (1.88 mmol) 4-Dimethylaminopyridin versetzt und 1 h gerührt. Anschließend wurde für 15 Minuten bei 4000 rpm zentrifugiert. Die überstehende farblose Lösung wurde abdekantiert und das Zentrifugat im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt das Produkt in Form von 23.2 mg eines metallisch goldglänzenden Feststoffes, der sich mit blauvioletter Farbe in Wasser löste.

IR (v/cm⁻¹, ATR): 3733 (w), 3650 (w), 2977 (w), 2322 (w), 1682 (w), 1536 (w), 1299 (w), 1259 (w), 1180 (w), 1027 (w), 960 (w), 872 (w)

DLS: Partikel mit 3-4 nm Durchmesser mit einer Tendenz zur Bildung von Aggregaten im Bereich von 50 nm

TEM: Partikel mit einer engen Größenverteilung im Bereich von 3-5 nm

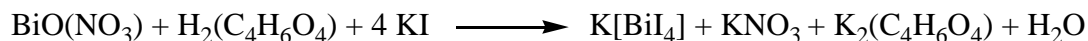
7.2.1.4 Synthese von Tetrachlorgoldsäure-Trihydrat^[241]



1.07 g (5.43 mmol, 1.00 eq.) Gold wurde in 8.0 mL Königswasser (hergestellt aus 2.0 mL entionisiertem Wasser, 2.0 mL konzentrierter Salpetersäure und 4.0 mL konzentrierter Salzsäure) unter Rühren bei Raumtemperatur über Nacht gelöst. Die Lösung färbte sich dabei langsam gelb bis orange. Zur Entfernung von Nitratresten wurde die Lösung im Ölbad bei ca 100 °C bis zur Trockene eingedampft, wobei ein rotbrauner Feststoff zurückblieb. Nach Zugabe von 2.0 mL konzentrierter Salzsäure wurde erneut bis zur Trockene eingedampft und dieser Vorgang noch ein weiteres Mal wiederholt. Die weitere Trocknung fand im Exsikkator unter Vakuum über P₄O₁₀ statt. Man erhielt das Produkt in Form eines rotbraunen, hygroskopischen und photosensiblen Feststoffes, der an der Luft langsam gelblich zerfloss und sich unter Lichteinwirkung im Laufe von Tagen in elementares Gold umwandelte.

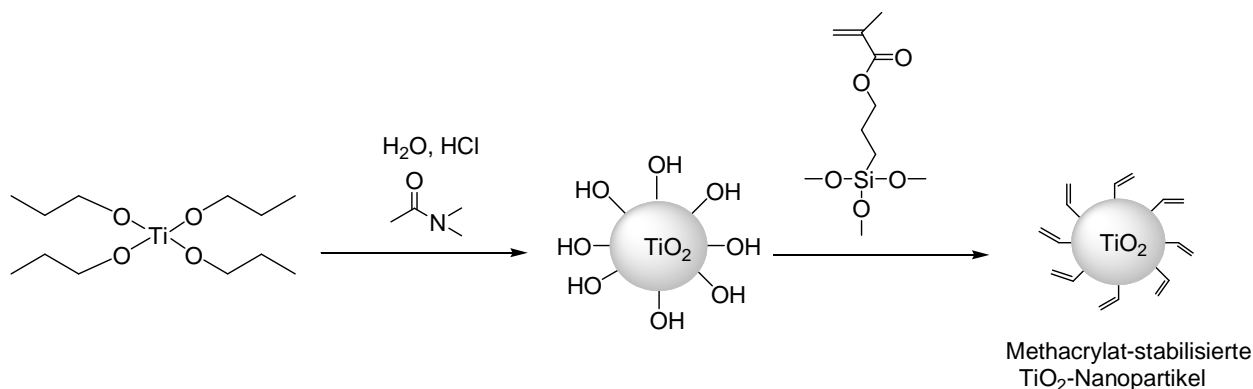
Ausbeute: 1.93 g (100 %)

7.2.1.5 Herstellung des Dragendorff-Reagenz^[242]



1.50 g (5.23 mmol, 1.00 eq.) basisches Bismutnitrat und 17.7 g (118 mmol, 22.6 eq.) Weinsäure wurden in 35 mL Reinstwasser suspendiert. Dazu wurde unter Rühren eine Lösung von 14.5 g (85.3 mmol, 16.3 eq.) Kaliumiodid in 35 mL Reinstwasser zugegeben. Nach einer Stunde Rühren bei RT wurde die erhaltene orangefarbene Suspension filtriert. Die Lösung war lichtempfindlich und musste deshalb im Kühlschrank aufbewahrt werden. Bei Anwesenheit von quaternären Ammoniumionen ergibt das Dragendorff Reagenz eine rote Färbung.

7.2.2 Synthese von TiO_2 -Nanopartikeln^[53]



357 mg Dodecyltrimethylammoniumbromid wurden in einem 250 mL Erlenmeyerkolben in 22.7 mL Dimethylacetamid gelöst und anschließend mit 5.00 g Wasser und 5.36 mL konzentrierter Salzsäure versetzt, für 10 Minuten gerührt und im Eisbad auf 5 °C abgekühlt. Dann wurde in einem 250 mL Messkolben durch kräftiges Schütteln eine Emulsion von 69 mL (71.4 g) Tetrapropylorthotitanat in 68 mL Dimethylacetamid

hergestellt und bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren zu der noch kalten Reaktionsmischung gegeben. Nach 45 min weiterem Rühren klärte sich die Reaktionsmischung vollständig und die gebildeten TiO₂-Nanopartikeln wurden mit MEMO stabilisiert. Dazu wurde mit der Spritze eine Lösung von 5 g MEMO in 20 mL Dimethylacetamid hinzugegeben und MEMO durch 30 min Rühren bei Raumtemperatur und 30 min bei 70 °C auf der TiO₂-Oberfläche fixiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel so weit wie möglich am Rotationsverdampfer entfernt, der geleeartige Rückstand für 2 h am Ölpumpenvakuum getrocknet und danach in 800 mL CH₂Cl₂ redispergiert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das verbliebene Dimethylacetamid bei 40 °C mit dem ans Ölpumpenvakuum angeschlossenen Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde zu einem weißen Pulver mit dem Spatel zerkleinert und letzte Lösungsmittelreste am Ölpumpenvakuum entfernt, wobei 37.1 g TiO₂-Nanopartikel erhalten wurden.

IR (v/cm⁻¹, ATR): 3500-3000 (w), 2942 (w), 2885 (w), 1709 (w), 1611 (m), 1505 (w), 1402 (w), 1262 (w), 1188 (m), 1184 (w), 1014 (w), 745 (s), 592 (s)

¹H-NMR (300 MHz, MeOH-d₄): δ/ppm = 6.08 (m, 1H, CH₂=C(CH₃)), 5.61 (m, 1H, CH₂=C(CH₃)), 4.12 (breites Signal, TiOH), 3.52 (t, ³J= 6.8 Hz, COOCH₂CH₂), 3.35 (s, unbekannt), 3.13 (s, DMAC), 3.07 (DMAC), 2.93 (DMAC), 2.70 (s, unbekannt), 2.10 (DMAC), 1.92 (s, 3H, C=C(CH₃)), 1.54 (t, 2H, COOCH₂CH₂), 0.91 (t, 2H, CH₂-Si-OH)

TGA: Dreistufiger Abbau:
1. Stufe: 78-183 °C, M_{Abbau}: 20.1 %
2. Stufe: 235-310 °C, M_{Abbau}: 7.0 %
3. Stufe: 348-369 °C, M_{Abbau}: 7.0 %

XRD (10-90 °, Intervall 0.05 °): Keine scharfen Streusignale detektierbar, im Bereich von 15-25 ° war ein verbreiteter Halo der Ti-O-Ti-Bindungen zu erkennen.

Experimenteller Teil

TEM: Partikel im Bereich von 3-25 nm, teilweise aggregiert

DLS: Bimodale Partikelverteilung mit Partikeln zwischen 10-20 nm, sowie zwischen 3-5 nm

7.3 Stöchiometrische Funktionalisierung von Goldnanopartikeln

7.3.1 Oberflächenpolymerisation von Goldnanopartikeln

190 mg 4-Vinylthiophenol-stabilisierter Goldnanopartikel aus 9.2.1.1. wurden in 50 mL trockenem THF in einem 100 mL Zweihalskolben mit Argonhahn, Rückflusskühler und Magnetrührstäbchen redispergiert. Durch Durchleiten von Argon für mindestens eine halbe Stunde wurde die Dispersion entgast. Anschließend wurde eine 0.735 mmol/L Lösung des Initiators durch Lösen von 20.6 mg 4,4'-Azobis-(4-cyanopentansäure) in 100 mL frisch destilliertem THF hergestellt. 0.3 mL dieser Initiatorlösung wurden zur Goldnanopartikeldispersion hinzugegeben und der Ansatz im Ölbad 8 h lang auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen des Ansatzes auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Zur Aufreinigung wurden die Goldnanopartikel dreimal in jeweils 5 mL MeOH redispergiert und 15 min bei 3600 rpm abzentrifugiert. Nach Trocknen am Ölpumpenvakuum wurden 26.3 mg eines pulvrigen schwarzen Niederschlags erhalten, der frei von Phasentransferkatalysator war.

TEM: Unaggregierte Partikel im Bereich von 3-5 nm

DLS: Monodisperse Partikel von 3 nm

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ/ppm = 7.31-7.21 (m, 2H), 7.20-7.10 (m, 2H)
eventuelle Signale des Polystyrols im aliphatischen Bereich sehr schwach, keine Signale der Vinylverbindung mehr vorhanden.

In analoger Weise wurde dieser Ansatz mit einer rund 12fachen Initiatorkonzentration wiederholt, wobei 267 mg 4-Vinylthiophenol-stabilisierter Goldnanopartikel in 50 mL THF mit 5 mL obiger Initiatorlösung umgesetzt wurden. Auch in diesem Ansatz konnte keine Agglomeration der Goldnanopartikel beobachtet werden, was auch mit TEM bestätigt wurde.

7.3.2 Dimerisierung monofunktionalisierter Goldnanopartikel

5 mg der Goldnanopartikel aus 9.3.1 wurden in einem 25 mL Zweihalskolben mit Argonhahn und Magnetührstäbchen in 5 mL trockenem DMF unter Argon redispergiert. Mit einer warmen μ L-Spritze wurden 18 μ L (17 mg, 0.13 mmol, 1.00 eq.) im Wasserbad aufgeschmolzenes 1,7-Heptandiamin hinzugegeben. Nach Zugabe von 107 μ L (87.2 mg, 0.69 mmol, 5.31 eq.) Diisopropylcarbodiimid wurde der Ansatz 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Proben dieser Lösung wurden direkt mittels TEM untersucht.

TEM: Durch Auszählen wurden 419 Partikel ermittelt, davon lagen 146 Partikel (35 %) als Dimere, 18 Partikel (4 %) als Trimere und 255 (61 %) als Einzelpartikel vor.

7.3.3 Polyallylamin/Goldnanopartikel Copolymere

7.3.3.1 Copolymer mit Polyallylamin ($M_w = 15\,000$)

15 mg (0.16 mmol, 1.00 eq. bezogen auf Aminohydrochloridgruppen) Polyallylaminhydrochlorid ($M_w = 15\,000$) wurden in einem 10 mL Zweihalskolben mit Argonhahn und Magnetührstäbchen in 4 mL trockenem DMF suspendiert. Durch Zugabe von 71 μ L (72.3 mg, 0.47 mmol, 2.94 eq.) der Base 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en ging das Polyallylaminhydrochlorid in Form des freien Amins in Lösung. Anschließend wurde die Polymerlösung zu einer Lösung von 6.5 mg Goldnanopartikel aus Ansatz 9.3.1 in 4 mL trockenem DMF transferiert. Mit einer Eppendorff-Pipette wurden 140 μ L (0.90 mmol, 5.62 eq.) Diisopropylcarbodiimid hinzugegeben und der Ansatz bei Raumtemperatur mit dem Magnetührstäbchen gerührt. Nach 16 h wurde der Ansatz in ein Zentrifugengläschen überführt und das entstandene dunkelviolette Polyallylamin/Goldnanopartikel Copolymer durch Zugabe von 10 mL Et₂O ausgefällt und abzentrifugiert. Das Zentrifugat wurde erneut in 1 mL DMF gelöst, mit 8 mL Et₂O ausgefällt und zweimal in der Zentrifuge mit jeweils 10 mL Et₂O

gewaschen. Nach Trocknen am Ölpumpenvakuum wurden 8.5 mg Polyallylamin/Goldnanopartikel-Copolymer erhalten, das in 6 mL entionisiertem Wasser aufgelöst wurde und zur Entfernung eventuell noch vorhandener wasserunlöslicher nicht polymergebundener Goldnanopartikel durch einen 200 nm Polyamid Spritzenfilter gepresst wurde. Proben dieser Lösung wurden nach weiterem Verdünnen mit 4 Teilen Wasser direkt mittels TEM analysiert.

DLS: Bimodale Partikelverteilung mit Partikeln bei 3 nm und Aggregaten zwischen 100-150 nm

TEM: Neben freien Goldnanopartikeln im Bereich von 3-5 nm und kleineren Aggregaten, kettenartige Aneinanderreihung von Goldnanopartikeln bis in den 100 nm Bereich (siehe Abb. 54)

7.3.3.2 Copolymer mit Polyallylamin ($M_w=70\ 000$)

Der Ansatz wurde analog zu 9.3.3.1 mit 18.5 mg (0.19 mmol, 1.00 eq.) bezogen auf Aminohydrochloridgruppen) Polyallylaminhydrochlorid ($M_w=70\ 000$), 87.4 μL (88.9 mg, 0.58 mmol, 3.07 eq.) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 8.0 mg Goldnanopartikel aus Ansatz 9.3.1 sowie 171 μL (139 mg, 1.10 mmol, 5.79 eq.) Diisopropylcarbodiimid durchgeführt. Fällung des Polyallylamin/Goldnanopartikel-Copolymers mit Et_2O ergab einen klebrigen Feststoff, der sich nach Zerkleinern nur teilweise in DMF redispergieren ließ. Die redispergierten Anteile wurden mit Et_2O erneut ausgefällt und zweimal mit Aceton in der Zentrifuge gewaschen. Trocknen am Ölpumpenvakuum ergab insgesamt 19.7 mg unlösliches Produkt und 3.8 mg lösliche Anteile. Die löslichen Anteile konnten in Wasser gelöst werden und wurden mittels TEM analysiert, wobei kettenartige Strukturen wie in Ansatz 9.3.3.1 beobachtet werden konnten. Die unlöslichen Anteile quollen in Wasser auf und bildeten ein gelartiges Material aus.

7.4 Stöchiometrische Funktionalisierung von TiO₂-Nanopartikeln

7.4.1 Oberflächenpolymerisation von TiO₂-Nanopartikeln

In einem ausgeheizten 250 mL Dreihalskolben mit Argonhahn und Magnetrührer wurden 50 mg Dodecyltrimethylammoniumbromid in 50 mL wasserfreiem Ethanol gelöst. Die ethanolische Lösung wurde zweimal durch einen Einfrier-/Auftauzyklus entgast. Nachdem der Ansatz wieder Raumtemperatur angenommen hatte, wurden 750 mg MEMO-stabilisierte TiO₂-Nanopartikel und 1 mL einer 1 mg/mL ethanolischen Lösung von 4,4'-Azobis(4-cyanopentansäure) hinzugegeben. Nach Einfügen eines ausgeheizten Rückflusskühlers wurde der Ansatz 5.5 h im 70 °C heißen Ölbad erhitzt. Nachdem der Ansatz im Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 40 °C entfernt und 760 mg TiO₂-Nanopartikel nach Trocknen am Ölpumenvakuum zurückgewonnen. Im Gegensatz zu den Eduktnanopartikeln waren die so behandelten TiO₂-Nanopartikel in Lösungsmittel mittlerer Polarität wie CHCl₃ löslich. Eine Aufreinigung der Partikel durch Fällern mit unpolaren Lösungsmitteln war nicht möglich.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 3.87 (s, 2H, br), 3.56 (s, 9H, br), 2.03-1.60 (m, 4H, br), 1.09 (s, 0.1 H, br), 1.00 (s, 1H, br), 0.83 (s, 2H, br), 0.62 (s, 2H, br)

IR (ν/cm⁻¹, ATR): 2982 (w), 2359 (w), 1715 (w), 1606 (w), 1507 (m), 1404 (w), 1381 (w), 1264 (w), 1119 (w), 1036 (w), 1014 (w), 872 (w), 773 (s), 586 (s)

DLS: Hauptächlich bimodale Partikelverteilung mit Partikeln zwischen 2-4 nm, sowie zwischen 7-12 nm und kleinen Anteilen um 40 und 200 nm

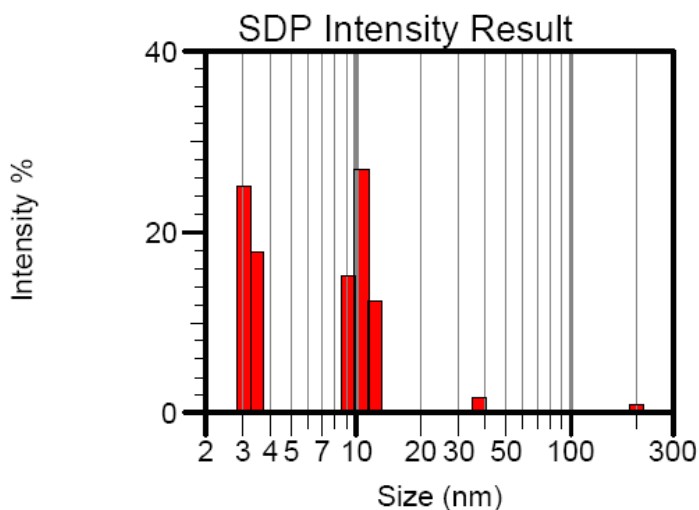


Abb. 73: DLS der TiO_2 -Nanopartikel aus Ansatz 7.4.1

TEM: Keine Veränderung zu den Partikeln vor Polymerisation feststellbar

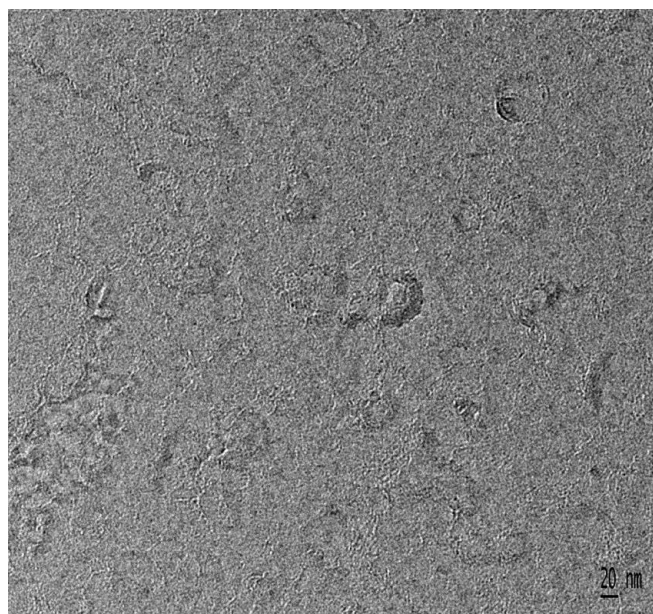


Abb. 74: TEM-Aufnahme der TiO_2 -Nanopartikel aus Ansatz 7.4.1

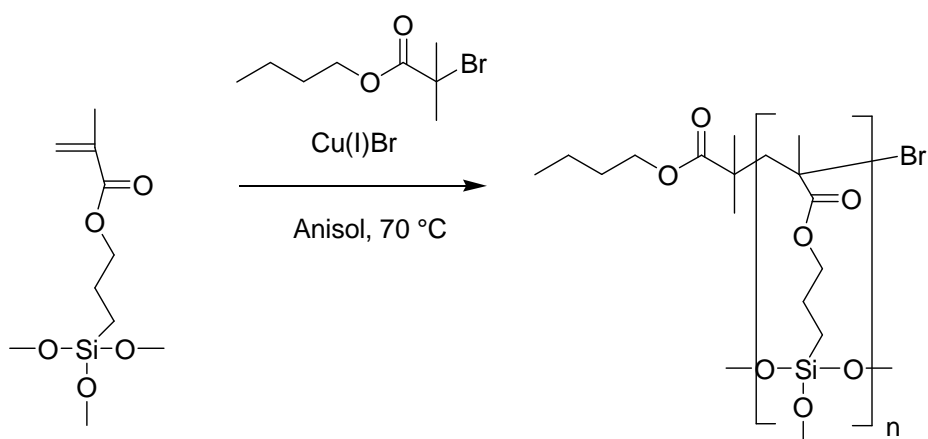
Nachdem in ^1H -NMR-Spektren kein Umsatz der Vinylfunktionalität zu erkennen war, wurde der Ansatz in analoger Weise mit 5 mg Initiator und einer Reaktionsdauer von 17 h bei 85 °C Ölbadtemperatur durchgeführt, ohne dass es zu einem Umsatz der Vinylfunktionalität kam. Auch ein analoger Ansatz mit 5 mg des Initiators 2,2'-Azo-bis-

(isobuttersäureamidin)Dihydrochlorid führte zu keinem erkennbaren Umsatz der Vinylfunktionalitäten im ^1H -NMR-Spektrum.

7.4.2 TiO_2 -MEMO-Homopolymer-Konjugate

10 mL einer nach Vorschrift 7.2.2.1 frisch synthetisierten Dispersion von TiO_2 -Nanopartikeln in Dimethylacetamid wurden in einen 50 mL Zweihalskolben mit Magnetrührer gegeben. Mit einer Spritze wurde eine Lösung von 350 mg MEMO-Homopolymer in 3 mL Dimethylacetamid innerhalb weniger Minuten hinzuge tropft und der Ansatz bei Raumtemperatur weitergerührt. Dabei nahm die Viskosität des Ansatzes kontinuierlich zu und bereits nach 20 min hatte sich ein festes Gel gebildet. Nach Zerkleinern des Gels und sorgfältigem Abzug des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum zersprang das Lyogel in kleine pulvrige Körnchen eines Xerogels, die sich in keinem gängigen Lösungsmittel mehr dispergieren ließen.

7.4.3 ATRP von MEMO mit 2-Bromisobuttersäureethylester^[211]



Ein ausgeheizter 50 mL Schlenk Kolben mit Argonhahn, Septum und Magnetrührer wurde in der Glove-Box mit 51 mg (0.35 mmol, 0.01 eq.) Cu(I)Br befüllt. Anschließend wurden im Argonstrom $52.2\text{ }\mu\text{L}$ (69.4 mg, 0.36 mmol, 0.01 eq.) 2-Bromisobuttersäureethylester, 6.00 mL (6.27 g, 25.2 mmol, 1.00 eq.) MEMO sowie 8.00 mL Anisol hinzugefügt und die Reaktionsmischung dreimal entgast. Daraufhin wurde der Ansatz mit einer Eppendorff-

Experimenteller Teil

Pipette unter Argon mit 74.3 μL (61.7 mg, 0.36 mmol) PMDETA versetzt und der Ansatz 70 min im Ölbad bei einer Temperatur von 70 °C gehalten. Der Ansatz wurde zum Abbruch der Polymerisation kurz in flüssigem Stickstoff abgekühlt und nach Verdünnen mit 25 mL wasserfreiem THF in einer Umkehrfritte über basischem Aluminiumoxid filtriert. Nach Entfernen des THF unter vermindertem Druck wurde der Ansatz in 50 mL wasserfreiem Et_2O gelöst und durch Zugabe von 250 mL wasserfreiem *n*-Hexan das Polymer ausgefällt. Das ölige Produkt wurde unter Argon im Kühlschrank mindestens zwei Stunden altern gelassen, das Lösungsmittel abdekantiert und das Polymer für eine Stunde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Dieser Fällungsprozess wurde noch zweimal wiederholt und das Polymer 72 h bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.53 g (72 % d. Th.)

TGA: Zweistufiger Abbau, $T_{5\%}$: 279 °C
1. Stufe: 260-315 °C, M_{Abbau} : 14.0 %
2. Stufe: 341-406 °C, M_{Abbau} : 76.2 %

DSC Glaspunkt: -14 °C; kein Schmelzpunkt beobachtbar

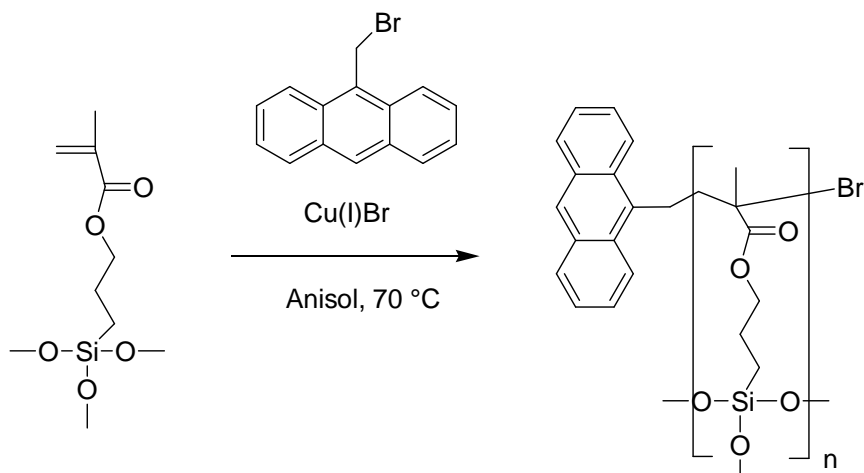
IR (v/cm^{-1} , ATR): 2945 (w), 2840 (w), 1727 (m), 1450 (s), 1390 (w), 1239 (m), 1184 (m), 1149 (m), 1077 (s), 976 (w), 903 (w), 815 (w), 679 (w), 645 (w), 609 (w)

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 3.87 (s, 2H, br), 3.56 (s, 9H, br), 2.03-1.60 (m, 4H, br), 1.09 (s, 0.1H, br), 1.00 (s, 1H, br), 0.83 (s, 2H, br), 0.62 (s, 2H, br)

GPC: M_w : 27510 M_n : 38022 D: 1.38
Verteilung: monomodal mit leichter Schulter

Elementaranalyse: Ber. : C: 47.97 % H: 8.86 %
Gef. : C: 49.58 % H: 8.48 %

7.4.4 ATRP von MEMO mit 9-Brommethylantracen



Ein ausgeheizter 50 mL Schlenkkolben mit Argonhahn, Septum und Magnetrührer wurde in der Glove-Box mit 74 mg (0.52 mmol, 0.02 eq.) Cu(I)Br befüllt. Anschließend wurden im Argongegenstrom 139 mg (0.52 mmol, 0.02 eq.) des unter 6.3.4 hergestellten 9-Brommethylantracen, 6.00 mL (6.21 g, 25 mmol, 1.00 eq.) MEMO sowie 8.00 mL Anisol hinzugefügt und die Reaktionsmischung dreimal entgast. Daraufhin wurde der Ansatz mit einer Eppendorff-Pipette unter Argon mit 109 μ L (0.52 mmol, 0.02 eq.) PMDETA versetzt und der Ansatz 16 h im Ölbad bei einer Temperatur von 70 °C gehalten. In einem Eisbad wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur heruntergekühlt und nach Verdünnen mit 25 mL wasserfreiem THF in einer Umkehrfritte über basischem Aluminiumoxid filtriert. Nach Entfernen des THF unter vermindertem Druck konnten durch Zugabe von 300 mL wasserfreiem *n*-Hexan 458 mg (7 %) des gewünschten Polymers in stark verunreinigter Form gefällt werden. Entfernen des Lösungsmittels des Fällungsbad ergab das eingesetzte MEMO zurück, wobei Anthracenderivate im ^1H -NMR-Spektrums bei starker Vergrößerung des Spektrums nachgewiesen werden konnten. Dabei waren sowohl im ^1H -NMR als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum die Signale der Brommethylgruppe in der gefällten Substanz und im Fällungsbad nicht mehr nachweisbar.

NMR des Fällungsbad: Spektren von MEMO

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 6.08 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$), 5.53 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$), 4.10 (t, $^3J = 6.8$ Hz, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 3.56 (s, 10 H, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$), 1.92 (m, 3H, $\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$) 1.85-

1.75 (m, 2H, COOCH₂CH₂), 0.76-0.57 (m, 2H, CH₂-Si(OCH₃)₃)

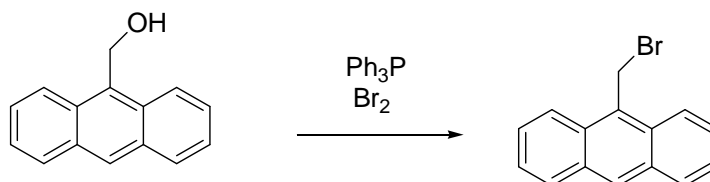
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 167.4 (C=O), 136.5 (C=C(CH₃)), 125.1 (C=C(CH₃)), 66.5 (COOCH₂CH₂), 50.5 (Si-(OCH₃)₃), 22.0 (C=C(CH₃)), 18.3 (COOCH₂CH₂), 5.3 (CH₂-Si(OCH₃)₃)

NMR des Präzipitats:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 8.42 (s), 8.39 (s), 8.07-8.00 (m), 7.73-7.59 (m), 7.58-7.40 (m), 7.40-7.27 (m), 7.03-6.95 (m), 6.95-6.87 (m), 6.87-6.76 (m), 6.73-6.68 (m), 6.09 (m), 6.12-6.06 (m), 5.57-5.51 (m), 4.62 (t, J= 2.8 Hz), 4.17-4.04 (m), 3.93 (s, br), 3.80 (s), 3.57 (s), 2.88 (d, J= 2.9 Hz), 1.95-1.91 (m), 1.83-1.60 (m), 1.24 (s), 1.01 (s), 0.85 (s), 0.73-0.55 (m)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 143.4, 143.1, 129.3, 125.5, 125.3, 125.1, 124.8, 124.1, 123.1, 122.5, 113.8, 66.8, 66.5, 50.4, 45.3, 44.7, 29.1, 28.7, 22.0, 21.5, 18.2, 5.3

7.4.5 Synthese von 9-Brommethylantracen^[243]



2.80 g (108 mmol, 10.8 eq.) Triphenylphosphin wurden in einem ausgeheizten 50 mL Zweihalskolben mit Argonhahn, Septum und Magnetührer vorgelegt und unter Rühren bei 35 °C in 20 mL trockenem Acetonitril gelöst. Nach Entfernen des Heizbades wurden mit einer Spritze 0.51 mL (1.60 g, 10 mmol, 1.00 eq.) Brom langsam hinzuge tropft, wobei der Ansatz eine orange Farbe annahm. Langsame Zugabe von 2.08 g (10 mmol, 1.00

Experimenteller Teil

eq.) 9-Hydroxymethylantracen führte zum Ausfall eines gelben Feststoffes. Der Ansatz wurde noch eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dann im Eisbad auf 0 °C gekühlt und mit einer Glasfilterfritte 3.71 g (105 %) des Rohproduktes abfiltriert. Zum Entfernen des noch enthaltenen Triphenylphosphinoxids wurde das Rohprodukt in 200 mL CCl₄ gelöst, mit 20 g Kieselgel versetzt und nach kurzem Rühren abfiltriert. Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ergab das reine Produkt in Form gelber Kristalle.

Ausbeute: 1.73 g (64 mmol, 64 % d.Th.)

Schmelzpunkt: 143-145 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 8.50 (s, 1H, ArH), 8.32 (d, ³J= 8.9 Hz, 2H, ArH), 7.65 (t, ³J= 6.6 Hz, 2H, ArH), 7.51 (t, ³J= 6.6 Hz, 2H, ArH), 5.55 (s, 2H, ArCH₂)

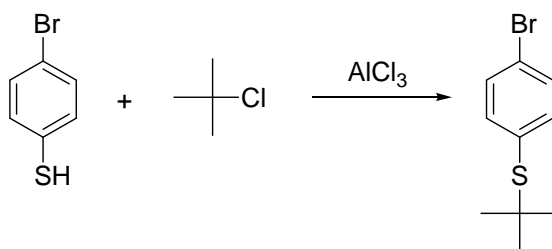
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 131.6 (ArC), 129.7 (ArC), 129.3 (ArC), 129.2 (ArC), 127.9 (ArC), 126.8 (ArC), 125.4 (ArC), 123.5 (ArC), 26.9 (ArCH₂)

IR (ν/cm⁻¹, ATR): 3048 (w), 1928 (w), 1796 (w), 1616 (w), 1520 (m), 1443 (m), 1254 (w), 1188 (m), 1111 (w), 1049 (w), 1018 (w), 949 (w), 864 (m), 837 (m), 783 (m), 721 (ss), 640 (m)

MS (EI, M/e): 272/270 (M⁺), 193, 192, 191, 190, 189, 188, 187, 186, 165, 164, 163, 96, 95, 94, 83, 82, 28

Elementaranalyse: Ber. : C: 66.44 % H: 4.09 %
Gef. : C: 66.89 % H: 4.19 %

7.5 Synthese von 4-Vinylthiophenol

7.5.1 Synthese von 4-(*tert*-Butylthio)brombenzol

In einen 500 mL Kolben wurden 100 g (5.28 mol, 1.00 eq.) 4-Bromthiophenol in 450 mL (4.12 mol, 7.80 eq.) *tert*-Butylchlorid unter leichter Erwärmung und starkem Rühren gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde portionsweise mit 3.50 g (26.3 mmol, 0.05 eq.) AlCl_3 versetzt, was zu einer starken Gasentwicklung führte. Nachdem die Zugabe beendet war, wurde der Reaktionskolben für 10 min in ein ca. 35 °C warmes Wasserbad gestellt, wobei sich die Lösung von farblos über gelb nach orange verfärbte und die Reaktion dann zum Erliegen kam. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf 500 mL Wasser gegossen und mit 300 mL Pentan verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und weitere dreimal mit je 150 mL Pentan extrahiert, wobei sich die Lösung wieder entfärbte. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über MgSO_4 getrocknet, am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel getrennt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Anschließend wurde die Substanz bei 98 °C im Ölpumpenvakuum destilliert.

Ausbeute: 121 g (492 mmol, 93 % d.Th.)

DC: $R_f(\text{CS}_2) = 0.68$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.45$ (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, ArH), 7.38 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, ArH), 1.27 (s, 9H, C(CH₃)₃)

Experimenteller Teil

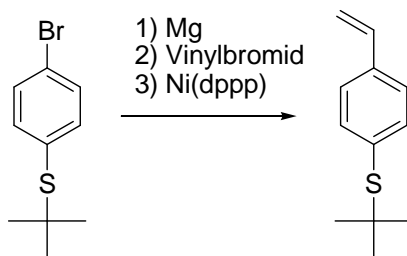
^{13}C -NMR (300 MHz, CDCl_3): (δ/ppm) = 138.9 ($\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 131.9 ($\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 131.6 ($\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 123.4 ($\text{Ar}\underline{\text{C}}$), 46.1 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 30.9 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 31.1 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$)

IR (v/cm^{-1} , ATR): 2961 (s), 2895/2861 (m), 2713 (w), 2647 (w), 2575 (w), 2381 (w), 2169 (w), 1905 (w), 1786 (w), 1643 (w), 1564 (m), 1466 (s), 1381 (m), 1363 (s), 1254 (w), 1216 (w), 1161 (s), 1092 (s), 1070 (s), 1007 (s), 819 (ss), 730 (s), 577 (m)

GC-MS (EI, M/e): > 99 % Reinheit
246/244 (M^+), 231, 190, 189, 188, 155, 149, 135, 117, 109, 108, 93, 82, 69, 65, 63, 57, 55

Elementaranalyse: Ber. : C: 48.99 % H: 5.39 %
Gef. : C: 48.53 % H: 5.31 %

7.5.2 Synthese von 4-(tert-Butylthio)styrol^[244]



In einem ausgeheizten 500 mL Dreihalskolben mit Argoneinlass wurden 12.2 g (500 mmol, 1.25 eq.) Magnesiumspäne gegeben und mit einem Heizpilz unter Argon auf höchster Stufe erhitzt. Es wurde eine Spatelspitze Iod zugegeben, der Heizpilz entfernt und der Kolben abkühlen gelassen. Diese Prozedur wurde dreimal wiederholt. Anschließend wurde der Kolben mit einem Thermometer, einem Rückflußkühler mit Absaugstück sowie einem Rührfisch versehen und das Magnesium in 300 mL trockenem THF suspendiert. Mittels Spritze wurden 98.1 g (400 mmol, 1.00 eq.) 4-(tert-Butylthio)brombenzol langsam über den Rand des Kolbens zugetropft. Nach einiger Zeit fing das THF an zu refluxieren. Die Zutropfgeschwindigkeit wurde so reguliert, dass das

Experimenteller Teil

THF stetig siedete. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung erst 30 min bei Raumtemperatur weitergerührt und anschließend 30 min zum Rückfluss erhitzt, wobei GC-MS den vollständigen Eduktumsatz bestätigte. In einem zweiten 1 L Dreihalskolben mit 500 mL Tropftrichter, Argoneinlass und Rührfisch wurden 500 mL (500 mmol, 1.25 eq.) einer 1.00 M Vinylbromid-Lösung in THF und 2.00 g [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]nickel(II)-chlorid (3.69 mmol, 0.01 eq.) gegeben. Mittels Transferkanüle wurde die Grignardlösung in den 500 mL Tropftrichter überführt. Die Vinylbromidlösung wurde in einem Eisbad auf 0 °C gekühlt und über den Tropftrichter langsam die Grignardlösung hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 30 min bei 0 °C und 30 h bei Raumtemperatur weitergerührt, GC-MS bestätigte den vollständigen Umsatz des Eduktes zum gewünschten Produkt. Dann wurde die Lösung mit 300 mL 2M Salzsäure hydrolysiert und anschließend dreimal mit je 100 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden dreimal mit je 100 mL Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Die Lösung wurde danach mit einer Spatelspitze 4-*tert*-Butylcatechin versetzt und bei 79 °C im Ölpumpenvakuum (10⁻² mbar) fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 40.4 g (210 mmol, 52 % d.Th.)

DC: R_f (Toluol) = 0.74

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.50 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, ArH), 7.37 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, ArH), 6.72 (dd, ³J = 17.7 Hz, ³J = 11.1 Hz, 1H, CH=CH₂), 5.30 (d, ³J = 17.7 Hz, 1H, CH=CH₂), 5.76 (d, ³J = 11.1 Hz, 1H, CH₂), 1.29 (s, 9H, C(CH₃)₃)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 137.9 (ArC), 137.5 (ArC), 136.2 (CH=CH₂), 132.2 (ArC), 126.2 (ArC), 114.7 (CH=CH₂), 46.0 (C(CH₃)₃), 30.9 (C(CH₃)₃)

IR (ν/cm⁻¹, ATR): 3068 (w), 3008 (w), 2961 (m), 2941 (m), 2921 (m), 2896 (m), 2862 (m), 2577 (w), 2383 (w), 2289 (w),

Experimenteller Teil

1914 (w), 1826 (w), 1629 (m), 1551 (w), 1481 (m),
1455 (m), 1392 (m), 1362 (m), 1270 (w), 1161 (s), 1093
(m), 1015 (m), 988 (s), 909 (s), 837 (ss), 791 (w), 745
(w), 695 (w), 640 (w), 575 (w)

GC-MS (EI, M/e):

> 98 % Reinheit

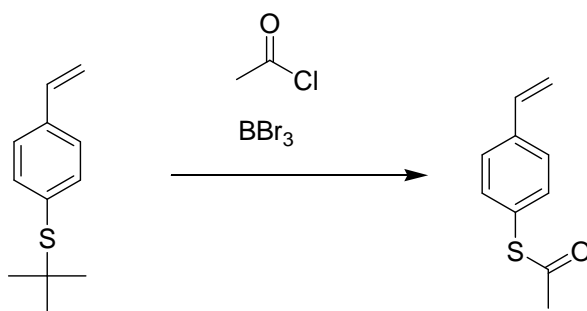
192 (M⁺), 177, 161, 149, 136, 121, 102, 91, 77, 57, 51

Elementaranalyse:

Ber. : C: 74.94 % H: 8.38 %

Gef. : C: 74.66 % H: 8.42 %

7.5.3 Synthese von S-4-Vinylphenylthioacetat



Zu einer Lösung von 12.0 g (62.4 mmol, 1.00 eq.) 4-(*tert*-Butylthio)styrol in 400 mL trockenem CH₂Cl₂ in einem Zweihalskolben mit Argonhahn wurden 69 mL (76.1 g, 970 mmol, 15.5 eq.) Acetylchlorid und 6.43 mL (16.7 g, 66.7 mmol, 1.07 eq.) Bortribromid gegeben. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur mit dem Magnetrührer gerührt, bis kein Edukt mehr im GC-MS sichtbar war. Anschließend wurde der Ansatz langsam auf 500 g Eis gegossen und viermal mit jeweils 200 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit 10 g Na₂SO₃ mehrere Minuten kräftig geschüttelt um entstandene Bromspuren zu vernichten und noch viermal mit jeweils 40 mL Salzwasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ergab 14.7 g eines Öles. Nach Lösen des Öles in 100 mL CCl₄ wurde mit 30 mL destilliertem Wasser extrahiert, wobei die Wasserphase noch viermal mit jeweils 10 mL CCl₄ rückextrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen

Experimenteller Teil

wurden über Na_2SO_4 getrocknet und 30 min über Kieselgel gerührt, um polare Verunreinigungen zu entfernen. Filtration und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ergab ein schwach gelbliches Öl.

Ausbeute: 7.53 g (42.3 mmol, 90 % d.Th.)

DC: $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.70$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): (δ/ppm) = 7.44 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, ArH), 7.37 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, ArH), 6.72 (dd, $^3J = 17.6$ Hz, $^3J = 10.9$ Hz, 1H, CH=CH₂), 5.83 (d, $^3J = 17.6$ Hz, 1H, CH=CH₂), 5.32 (d, $^3J = 10.9$ Hz, 1H, CH=CH₂), 2.42 (s, 3H, SCOCH₃)

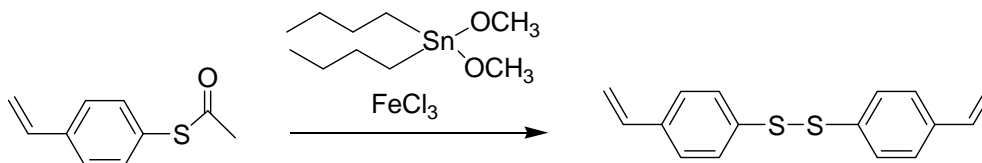
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 194.0 (C=O), 138.7 (ArC), 136.0 (CH=CH₂), 134.5 (ArC), 127.1 (ArC), 126.9 (ArC), 115.4 (CH=CH₂), 30.2 (CH₃)

IR (v/cm^{-1} , ATR): 3870 (w), 3657 (w), 3556 (w), 3396 (w), 3082 (w), 3008 (w), 2987 (w), 2921 (w), 2651 (w), 2297 (w), 2058 (w), 1964 (w), 1906 (w), 1831 (w), 1704 (ss), 1630 (w), 1594 (w), 1556 (w), 1489 (m), 1396 (m), 1352 (w), 1112 (ss), 990 (s), 949 (s), 913 (s), 835 (ss), 909 (s), 742 (w), 608 (w)

GC-MS (EI, M/e): > 98 % Reinheit
178 (M^+), 147, 138, 137, 136, 135, 134, 121, 102, 91, 77, 69, 63, 51, 50

Elementaranalyse: Ber. : C: 67.38 % H: 5.65 % O: 8.98 %
Gef. : C: 65.54 % H: 5.50 % O: 9.31 %

7.5.4 Synthese von 1,2-Bis(4-vinylphenyl)disulfid



5.00 g (16.9 mmol, 0.65 eq.) Dibutylzinndimethoxid, 4.65 g (26.1 mmol, 1.00 eq.) S-4-Vinylphenylthioacetat wurden in einem 250 mL Zweihalskolben mit Argonhahn und Magnetrührer in 200 mL frisch destilliertem THF gelöst. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurden 5.49 g (33.9 mmol, 1.30 eq.) wasserfreies FeCl_3 hinzugegeben und der Ansatz weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend auf 500 g Eis gegossen und viermal mit jeweils 150 mL Et_2O extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten Etherphasen mit 50 mL 10 M NaOH extrahiert, mit destilliertem Wasser neutral gewaschen und mit Salzwasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurden 7.53 g (27.9 mmol, 106 % der Theorie) des Rohproduktes in Form eines gelblichen Öles erhalten. Das Rohprodukt wurde auf eine Säule mit Kieselgel/KF (10:1) aufgebracht und unfraktioniert mit Et_2O eluiert. Dabei wurde ein Großteil der zinnorganischen Verbindungen entfernt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Eluat erneut auf eine Kieselgel/KF (10:1) Säule aufgebracht und mit *n*-Pentan fraktionierend eluiert, wozu fünf Liter *n*-Pentan benötigt wurden. Nur die mittleren Fraktionen enthielten das reine Produkt und ergaben nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer eine weiße kristalline Substanz.

Ausbeute: 836 mg (3.09 mmol, 12 % d.Th.)

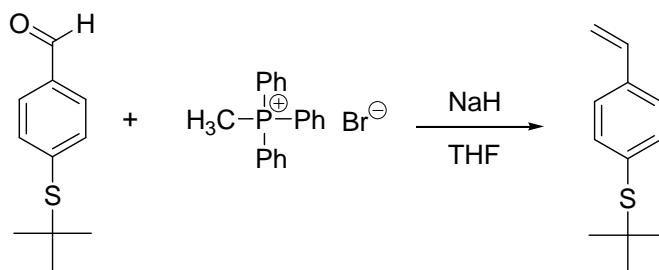
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 7.45 (d, 3J = 8.4 Hz, 4H, ArH), 7.34 (d, 3J = 8.3 Hz, 4H, ArH), 6.67 (dd, 3J = 17.6 Hz, 3J = 10.9 Hz, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.73 (d, 3J = 17.6 Hz, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.25 (d, 3J = 10.9 Hz, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 136.8 (ArC), 136.4 (ArC), 136.0 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 128.1 (ArC), 126.9 (ArC), 114.4 ($\text{CH}=\text{CH}_2$)

Experimenteller Teil

IR (v/cm^{-1} , ATR):	3078 (w), 2923 (w), 2298 (w), 1902 (w), 1822 (w), 1626 (w), 1585 (w), 1481 (m), 1393 (m), 1293 (w), 1272 (w), 1196 (w), 1111 (w), 1075 (w), 991 (m), 907 (s), 822 (ss), 733 (m), 629 (w)
GC-MS (EI, M/e):	> 99 % Reinheit 270 (M^+), 147, 138, 137, 136, 135, 134, 121, 102, 91, 77, 69, 63, 51, 50
Elementaranalyse:	Ber. : C: 71.07 % H: 5.22 % Gef. : C: 70.06 % H: 5.33 %

7.5.5 Alternative Darstellung von 4-(tert-Butylthio)styrol^[245]



In einem ausgeheizten 100 mL Dreihalskolben mit Rückschlagventil nach Stutz, Rührer, Argoneinlass und Septum wurden im Argongegenstrom 2.23 g (11.4 mmol, 1.00 eq.) 4-(tert-Butylthio)benzaldehyd und 4.88 g (13.6 mmol, 1.20 eq.) Methyltriphenylphosphoniumbromid gegeben. Das Gemisch wurde mit 100 mL trockenem THF aufgeschlämmt und anschließend im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Daraufhin wurden 0.55 g (22.7 mmol, 2.0 eq.) NaH zugegeben, wobei eine leichte Gasentwicklung zu beobachten war. Der Ansatz wurde im Eisbad belassen, so dass er langsam Raumtemperatur annahm. Nach 24 h wurde der Ansatz durch Zugabe von 4 mL MeOH gequentscht und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde in 100 mL CHCl_3 aufgenommen und die CHCl_3 -Lösung dreimal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer ergab 5.95 g (37 %) Rohprodukt. Anschließend

Experimenteller Teil

wurde die Rohmasse mit einer Spatelspitze 2,6-di-tert-Butyl-4-methylphenol in einer Mikrodestillationsapparatur bei 0.02 mbar und 70 °C Innentemperatur destilliert, wobei das Produkt als klare, farblose Flüssigkeit erhalten wurde.

Ausbeute: 629 mg (3.27 mmol, 29 % d.Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 7.50 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H, ArH), 7.37 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H, ArH), 6.72 (dd, 3J = 17.7 Hz, 3J = 11.1 Hz, 1H, CH=CH₂), 5.30 (d, 3J = 17.7 Hz, 1H, CH=CH₂), 5.76 (d, 3J = 11.1 Hz, 1H, CH=CH₂), 1.29 (s, 9H, C(CH₃)₃)

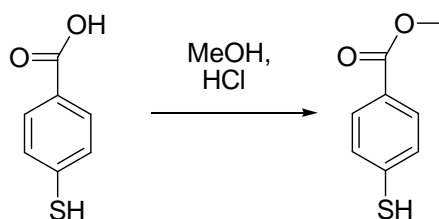
GC-MS (EI, M/e): 95 % Reinheit
192 (M^+), 177, 161, 149, 136, 121, 102, 91, 77, 57, 51

Die weitere Charakterisierung der Substanz ist unter der Synthese 7.5.2 beschrieben.

7.6 Darstellung der Dendrone

7.6.1 Syntheseroute A von 4-(*tert*-Butylthio)benzylbromid

7.6.1.1 Synthese von *p*-Mercaptobenzoessäuremethylester



In einen 500 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr wurden 18.6 g (121 mmol, 1.00 eq.) *p*-Mercaptobenzoessäure in 200 mL Methanol gelöst und zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung wurde 3 h ein kräftiger Strom Chlorwasserstoff, der durch Eintropfen von konzentrierter Schwefelsäure auf Natriumchlorid hergestellt wurde, eingeleitet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Ansatz in einem 1 L Erlenmeyerkolben mit 250 mL Eiswasser versetzt, was zum Ausfall des Produktes führte. Der Ansatz wurde 2 h im Kühlschrank altern gelassen und anschließend mit einer Fritte abgenutscht und mit wenig Eiswasser gewaschen. Durch Trocknen am Luftstrom der Wasserstrahlpumpe und Ölpumpenvakuum wurde das Produkt in Form eines weißen Pulvers erhalten.

Ausbeute: 18.7 g (116 mmol, 92 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 52-54 °C

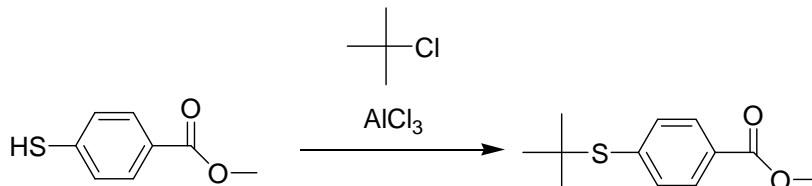
DC: R_f ((CH₂Cl₂/MeOH (24:2)) = 0.85

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 7.89 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, ArH), 7.29 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, ArH), 3.89 (s, 3H, COOCH₃), 3.59 (s, 1H, SH)

Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3):	$\delta/\text{ppm} = 166.5$ (C=O), 138.2 (ArC), 130.2 (ArC), 128.1 (ArC), 127.1 (ArC), 52.0 (COOCH_3)
IR (v/cm^{-1} , ATR):	3410 (w), $2955/2859$ (w), 2551 (w), 2357 (s), 1929 (w), 1709 (s), $1589/1485/1433$ (m), 1277 (s), 1179 (s), 1103 (s), 1007 (m), 949 (m), 902 (m), 837 (m), 752 (s), 687 (m), 559 (w)
GC-MS (EI, M/e):	$> 99.5\%$ Reinheit 168 (M^+), 167 , 140 , 139 , 138 , 137 , 136 , 124 , 109 , 108
Elementaranalyse:	Ber. : C: 57.12% H: 4.79% Gef. : C: 56.76% H: 4.92%

7.6.1.2 Synthese von 4-(tert-Butylthio)benzoesäuremethylester



In einem ausgeheizten 250 mL Dreihalskolben mit einem Rückschlagventil nach Stutz, Septum und Magnetührer wurden 33.96 g (201 mmol, 1.00 eq.) *p*-Mercapto-benzoesäuremethylester vorgelegt und unter leichtem Erwärmen im Wasserbad in 140 mL *tert*-Butylchlorid gelöst. Dann wurden 1.50 g (11.3 mmol, 0.06 eq.) AlCl₃ unter kräftigem Rühren hinzugegeben und der Ansatz bei Raumtemperatur weitergerührt. Nach 4, 6 und 8 Stunden wurden jeweils erneut 0.50 g (mmol, 0.02 eq.) AlCl₃ in den Ansatz hinzugefügt. Nach 11 h wurde der Ansatz durch Zugabe von 300 mL destilliertem Wasser gequentscht und je viermal mit 400 mL *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend mit jeweils 50 mL Ammoniakwasser sowie 50 mL entionisiertem Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde in einem 2 L Rundkolben auf dem Ölbad vorsichtig bis zum leichten Sieden erhitzt und im Scheidetrichter im warmen Zustand je dreimal mit jeweils 20 mL DMSO sowie einmal mit 50 mL entionisiertem Wasser extrahiert. Danach ließ man die organische Phase noch 90

Experimenteller Teil

min im Scheidetrichter stehen, wodurch sich nochmals eine geringe Menge DMSO abtrennte. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und anschließender Filtration wurde die Hexanphase am Rotationsverdampfer auf 400 mL eingengt. Das Produkt fiel durch Abkühlen des Hexans auf -40°C im Aceton-Trockeneisbad aus und wurde durch Abdekantieren des Hexans als weißer Feststoff erhalten, aus dem durch mehrmaliges Aufschmelzen unter Ölpumpenvakuum letzte *n*-Hexan und DMSO-Reste entfernt wurden.

Ausbeute: 32.6 g (145 mmol, 72 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 62°C

DC: R_f (*n*-Hexan/EtOAc (20:2)) = 0.50

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 7.98 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H, ArH), 7.59 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H, ArH), 3.92 (s, 3H, COOCH_3), 1.31 (s, 9H, C(CH₃)₃)

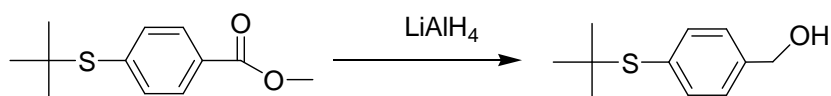
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 166.7 (COOMe), 139.0 (ArC), 136.8 (ArC), 130.1 (ArC), 129.4 (ArC), 52.2 (COOCH_3), 46.7 (C(CH₃)₃), 31.1 (C(CH₃)₃)

IR (v/cm^{-1} , ATR): 2951/2922/2853 (m), 2357/2339 (w), 1722 (s), 1593 (m), 1454 (m), 1434 (m), 1397/1373/1365 (w), 1273 (ss), 1177 (m), 1103 (s), 1016 (m), 963 (w), 853/818 (w), 761(w), 724 (w), 694 (w), 629 (m), 574 (m)

GC-MS (EI, M/e): > 99 % Reinheit
224 (M^+), 209, 193, 169, 168, 140, 139, 138, 137, 136, 135, 124, 109, 108, 91, 82, 69, 65, 63, 59, 58, 57, 55

Elementaranalyse: Ber. : C: 64.25 % H: 7.19 % O: 19.02 %
Gef. : C: 64.14 % H: 6.94 % O: 19.63 %

7.6.1.3 Synthese von 4-(*tert*-Butyl)benzylalkohol^[246]



In einem ausgeheizten 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter, Septum und Magnetprüher wurden 3.71 g (97.8 mmol, 0.75 eq.) LiAlH_4 in 175 mL THF suspendiert. Der Tropftrichter wurde mit einer Lösung von 29.3 g (130.6 mmol, 1.00 eq.) 4-(*tert*-Butylthio)benzoesäuremethylester in 50 mL THF befüllt. Unter starkem Rühren wurde die Eduktlösung innerhalb von 30 Minuten hinzuge tropft, wobei es zu einer starken Erwärmung des Reaktionsgemisches kam. Nach Refluxieren des Ansatzes über Nacht in einem Ölbad wurde der Ansatz in einem Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend mit einer Pasteurpipette solange Eiswasser hinzuge tropft, bis die Wasserstoffentwicklung beendet war. Anschließend wurden 30 mL H_2SO_4 hinzugegeben und die trübe Lösung im Scheidetrichter einmal mit 400 mL *tert*-Butylmethylether und dreimal mit je 250 mL *tert*-Butylmethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden im Scheidetrichter mit 100 mL Wasser, 100 mL 5 % Ammoniakwasser und zuletzt mit 100 mL Salzwasser gewaschen. Die Trocknung mit MgSO_4 über Nacht und anschließende Filtration lieferte eine klare Lösung. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ergab ein Öl, das beim Stehen im Kühlschrank über Nacht zu einem nahezu weißen Feststoff auskristallisierte.

Ausbeute: 24.3 g (124 mmol, 95 % d. Th.)

DC: R_f (*n*-Hexan / EtOAc (6:14)) = 0.64

GC-MS (EI, M/e): > 99 % Reinheit
 196 (M^+), 181, 163, 141, 140, 139, 124, 123, 122, 121, 112, 111, 110, 109, 108, 107, 106, 105, 95, 79, 78, 77, 71, 69, 67, 66, 65, 63, 59, 58, 57, 56, 55, 53, 51

Experimenteller Teil

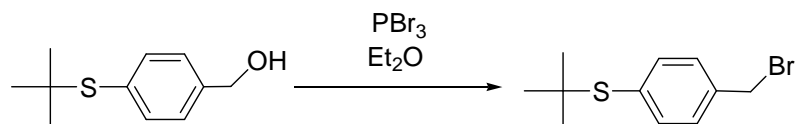
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 7.52 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H, ArH), 7.32 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.68 (s, 2H, ArCH $\underline{\text{C}}_2\text{OH}$), 2.49 (s, 1H, ArCH $\underline{\text{C}}_2\text{OH}$), 1.29 (s, 9H, C(CH $\underline{\text{C}}_3$) $\underline{\text{C}}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 141.4 (ArC), 137.5 (ArC), 131.7 (ArC), 126.8 (ArC), 64.6 (ArCH $\underline{\text{C}}_2\text{OH}$), 45.8 (C(CH $\underline{\text{C}}_3$) $\underline{\text{C}}_3$), 30.9 (C(CH $\underline{\text{C}}_3$) $\underline{\text{C}}_3$)

IR (v/cm^{-1} , ATR): 3325 (m, br), 3073/3021 (w), 2960/2921/2895/2862 (m), 2373 (w), 1912 (w), 1647/1599/1563 (w), 1489 (m), 1455 (m), 1401 (m), 1362 (s), 1293 (w), 1201 (m), 1161 (s), 1093 (m), 1038 (s), 1011 (ss), 839 (s), 801 (ss), 660 (m), 694 (m)

Elementaranalyse: Ber. : C: 67.30 % H: 8.22 %
Gef. : C: 66.81 % H: 8.49 %

7.6.1.4 Synthese von 4-(*tert*-Butylthio)benzylbromid^[200]



39.9 g (204 mmol, 1.00 eq.) 4-(*tert*-Butylthio)benzylalkohol wurden in einem ausgeheizten 1 L Dreihalskolben mit Argonhahn, Septum, Rückschlagventil nach Stutz in 400 mL wasserfreiem Et_2O mit dem Magnetrührer gelöst. Der Ansatz wurde in einem Eisbad auf 0 °C heruntergekühlt und unter starkem Rühren 23 mL (65.6 g, 242 mmol, 1.19 eq.) Phosphortribromid innerhalb 20 Minuten zugetropft. Nach Beenden des Zutropfens wurde das Eisbad entfernt und der Ansatz 75 Minuten weitergerührt, wobei sich ein trüber Niederschlag bildete. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 1 kg Eis gegossen, und die entstandene wässrige Phase viermal mit 400 mL MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden am Rotationsverdampfer auf 150 mL eingengt und mit 3 L CH_2Cl_2 verdünnt. Durch viermalige Zugabe von neutralem Aluminiumoxid in Portionen von 100 g und jeweils anschließender Filtration wurden in der Reaktion entstandene Nebenprodukte sicher entfernt. Eine säulenchromato-

Experimenteller Teil

graphische Aufreinigung über Aluminiumoxid war nicht möglich, da ein zu langer Kontakt zur Zerstörung des Produktes führte. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ergab als Produkt einen weißen kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 33.81 g (124 mmol, 64 % d. Th.)

DC: $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.93$

GC-MS (EI, M/e): > 99.5 % Reinheit
260/258 (M^+), 204, 203, 202, 179, 125, 124, 123, 122, 121, 89, 79, 78, 77, 69, 63, 59, 58, 57, 56, 55

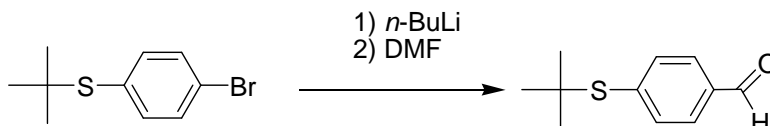
$^1\text{H-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.50$ (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, ArH), 7.35 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H, ArH), 4.49 (s, 2H, ArCH₂Br), 1.29 (s, 9H, C(CH₃)₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 138.2$ (ArC), 137.6 (ArC), 133.2 (ArC), 129.0 (ArC), 46.2 (C(CH₃)₃), 32.8 (ArCH₂Br), 31.0 (C(CH₃)₃)

IR (v/cm^{-1} , ATR): 3070 (w), 3019 (w), 2961/2921/2896/2862 (w), 2381 (w), 1906 (w), 1798 (w), 1738 (w), 1647/1593/1563 (w), 1491/1472/1455 (m), 1395 (w), 1362 (m), 1299 (w), 1211 (m), 1161 (m), 1099 (w), 1039 (w), 1019 (w), 933 (w), 812 (ss), 754 (w), 710 (w), 633 (w), 575 (w)

Elementaranalyse: Ber. : C: 50.97 % H: 5.83 %
Gef. : C: 50.75 % H: 5.35 %

7.6.2 Syntheseroute B von 4-(tert-Butylthio)benzylbromid

7.6.2.1 Synthese von 4-(tert-Butylthio)benzaldehyd^[200]

In einen 1 L Dreihalskolben mit Rückschlagventil nach Stutz, Argoneinlass, Tropftrichter, Septum und Magnetrührer wurden 450 mL THF gegeben und auf -78 °C abgekühlt. Es wurde 190 mL *n*-BuLi (0.50 mol, 1.08 eq.) über das Septum langsam zugetropft. Über den Tropftrichter wurden dann 113.5 g (0.46 mol, 1.00 eq.) 4-*tert*-(Butylthio)brombenzol über einen Zeitraum von 45 min zugegeben. Danach wurde die Kühlung entfernt und der Ansatz mit 90 mL (1.16 mol, 2.51 eq.) DMF über den Tropftrichter versetzt. Während der Zugabe verfärbte sich die Lösung orange, ehe sie am Ende der Zugabe wieder gelblich trüb wurde. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde der Ansatz auf 1 L destilliertes Wasser gegossen und im Anschluss mit 300 mL *n*-Heptan versetzt. Nachdem die organische Phase abgetrennt wurde, ist die wässrige Phase noch dreimal mit je 300 mL Hexan extrahiert worden. Die vereinigten organischen Extrakte wurden noch zweimal mit je 50 mL destilliertem Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingedunstet und am Ölpumpenvakuum getrocknet. Die ölige Substanz wurde in einem 400 mL Becherglas mit 250 mL (40 %) Natriumhydrogensulfidlösung kräftig verrührt. Nach kurzer Zeit fiel ein weißer Niederschlag aus, bis nach weiterem Rühren schließlich die gesamte Mischung erstarrte. Die weiße Substanz wurde in 500 mL THF aufgeschlämmt und anschließend portionsweise zentrifugiert. Das Zentrifugat wurde abdekantiert und dreimal mit je 100 mL Et₂O aufgeschlämmt und abzentrifugiert. Anschließend wurde der weiße Feststoff in 2N Schwefelsäure aufgeschlämmt und 45 min bis zum Sieden erhitzt. Dabei ging der Feststoff in Lösung. Nachdem die Lösung erkaltet war, wurde mit 100 mL destilliertem Wasser verdünnt und mit 300 mL MTBE extrahiert. Die wässrige Phase wurde weitere sechsmal mit je 200 mL MTBE extrahiert. Die vereinigten MTBE-Phasen wurden mit Kochsalzlösung gewaschen und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Trocknen im

Experimenteller Teil

Ölpumpenvakuum wurde eine ölige Substanz erhalten.

Ausbeute: 51.5 g (265 mmol, 57 % d. Th.)

DC: $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.47$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 10.02$ (s, 1H, COH), 7.83 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.80 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, ArH), 1.32 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

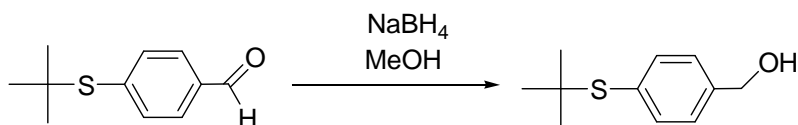
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 191.6$ (C=O), 141.3 (ArC), 136.9 (ArC), 135.8 (ArC), 129.4 (ArC), 47.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

IR (v/cm^{-1} , ATR): 2963 (m), 2897 (m), 2862 (m), 2829 (m), 2728 (m), 2573 (w), 2399 (w), 2038 (w), 1929 (w), 1822 (w), 1701 (ss), 1590 (s), 1563 (s), 1457 (m), 1364 (s), 1292 (m), 1203 (s), 1161 (s), 1084 (m), 1011 (m), 932 (w), 823 (ss), 694 (s), 625 (w)

GC-MS (EI, M/e): > 99 % Reinheit
196/194 (M^+), 179, 163, 140, 138, 123, 109, 84, 77, 57, 55

Elementaranalyse: Ber. : C: 68.00 % H: 7.26 % O: 8.23 %
Gef. : C: 67.22 % H: 7.82 % O: 8.20 %

7.6.2.2 Synthese von 4-(*tert*-Butylthio)benzylalkohol^[200]



In einem 1 L Dreihalskolben mit Argonhahn, Magnetrührer sowie Rückschlagventil nach Stutz wurden 50.51 g (257 mmol, 1.00 eq.) 4-(*tert*-Butylthio)benzaldehyd in 750 mL frisch abrotiertem Methanol gelöst. Der Ansatz wurde in Eiswasser gekühlt und portionsweise 10.71 g (283 mmol, 1.10 eq.) NaBH₄ innerhalb von 25 min hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe des NaBH₄ wurde das Eisbad entfernt und der Ansatz 1 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig auf etwa 1 kg einer Eis/Wassermischung, die 20 mL konzentrierte Salzsäure enthielt, gegossen und das Eiswasser einmal mit 350 mL und dreimal mit 250 mL MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit jeweils 100 mL destilliertem Wasser sowie 100 mL Salzwasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Abzug des Lösungsmittels ergab die GC reine Substanz in Form eines weißen Feststoffes.

Ausbeute: 47.5 g (242 mmol, 94 % d. Th.)

DC: R_f (CH₂Cl₂) = 0.10

GC-MS (EI, M/e): > 99.5 % Reinheit
196 (M⁺), 181, 142, 141, 140, 139, 124, 123, 122, 121, 111, 108, 107, 95, 79, 78, 77, 58, 57, 55, 53, 51

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.52 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, ArH), 7.32 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, ArH), 4.68 (s, 2H, ArCH₂OH), 2.49 (s, 1H, ArCH₂OH), 1.29 (s, 9H, (C(CH₃)₃))

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 141.4. (ArC), 137.5 (ArC), 131.7 (ArC), 126.8 (ArC), 64.6 (ArCH₂OH), 45.8 (C(CH₃)₃), 30.9 (C(CH₃)₃)

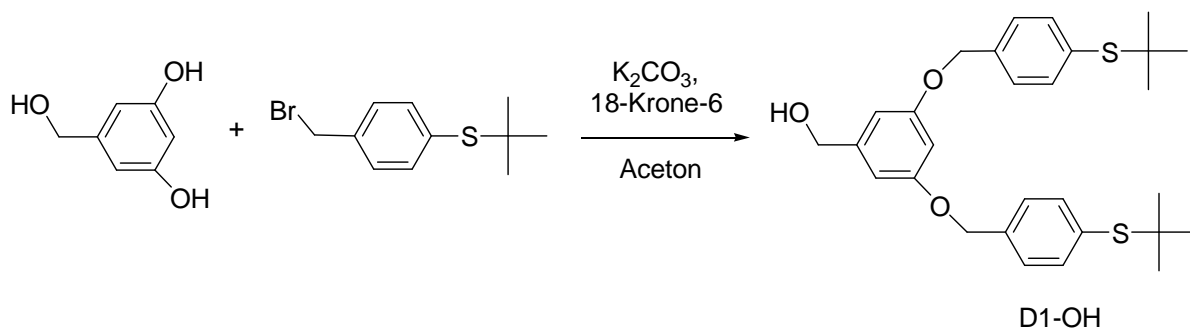
Experimenteller Teil

IR (v/cm^{-1} , ATR): 3304 (m, br), 2959/2920/2893/2862 (m), 2362 (w), 2170 (w), 1914 (w), 1674/1597 (w), 1455 (m), 1397 (m), 1363 (s), 1326 (w), 1207 (w), 1165 (m), 1099 (w), 1000 (s), 802 (s), 737 (m), 655 (m), 559 (m)

Elementaranalyse: Ber. : C: 67.30 % H: 8.21 % O: 8.15 %
Gef. : C: 67.49 % H: 8.33 % O: 8.14 %

7.6.3 Darstellung der Dendrone

7.6.3.1 Synthese von D1-OH



In einem 1 L Dreihalskolben mit Intensivkühler, Argonhahn und Septum wurden 25.0 g (96.4 mmol, 1.00 eq.) 4-(*tert*-Butylthio)benzylbromid, 6.48 g (46.3 mmol, 0.48 eq.) 3,5-Dihydroxybenzylalkohol, 6.93 g (50.1 mmol, 0.51 eq.) Kaliumcarbonat und 2.55 g (16.9 mmol, 0.18 eq.) 18-Krone-6 vorgelegt. Nach Zugabe von 350 mL Aceton wurde die Reaktionsmischung unter stetigem Rühren mit dem Magnetrührer 36 h refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung in 750 mL Wasser gegossen und viermal mit je 500 mL MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden fünfmal mit jeweils 100 mL 5 % NaOH extrahiert, bis kein weiterer Niederschlag mehr ausfiel. Nach Filtration über einen Faltenfilter, Waschen mit Salzwasser, das 0.1 % HCl enthielt, wurde die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer ergab 28.9 g

Experimenteller Teil

(126 %) eines gelben Öles. Das Öl wurde anschließend in zwei gleichgroße Fraktionen aufgeteilt und jeweils auf eine Säule aus Kieselgel aufgebracht. Nachdem die Nebenprodukte mit CH_2Cl_2 von der Säule eluiert waren, wurde das Produkt mit einer Mischung aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MTBE}$ (9:1) freigesetzt. Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen im Ölpumpenvakuum ergab schließlich einen weißen schaumartigen Feststoff.

Ausbeute: 14.2 g (28.5 mmol, 62 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 101-103 °C (Koffler-Heiztisch)
106 °C (DSC)

TGA: Einstufiger Abbau, $T_{5\%}$: 315 °C
Stufe: 337-360 °C, M_{Abbau} : 68 %

DC: $R_f(\text{MTBE}) = 0.93$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.55$ (d, $^3J = 8.1$ Hz, 4H, ArH), 7.38 d, $^3J = 8.1$ Hz, 4H, ArH), 6.64 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 2H, ArH), 6.54 (t, $^4J = 2.2$ Hz, 1H, ArH), 5.05 (s, 4H, PhOCH_2Ph), 4.64 (s, 2H, PhCH_2OH), 1.29 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 160.1$ (ArC), 143.6 (ArC), 137.6 (ArC), 137.4 (ArC), 132.4 (ArC), 127.4 (ArC), 105.8 (ArC), 101.4 (ArC), 69.6 (PhOCH_2Ph), 65.3 (PhCH_2OH), 46.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

IR (v/cm^{-1} , ATR): 3431 (w), 3071 (w), 3046 (w), 2959/2920/2862/2862 (w), 1595 (m), 1450 (m), 1400 (w), 1363 (w), 1309 (w), 1211 (w), 1151 (s), 1053 (m), 1018 (m), 965 (m), 811 (s), 706 (m), 684 (w)

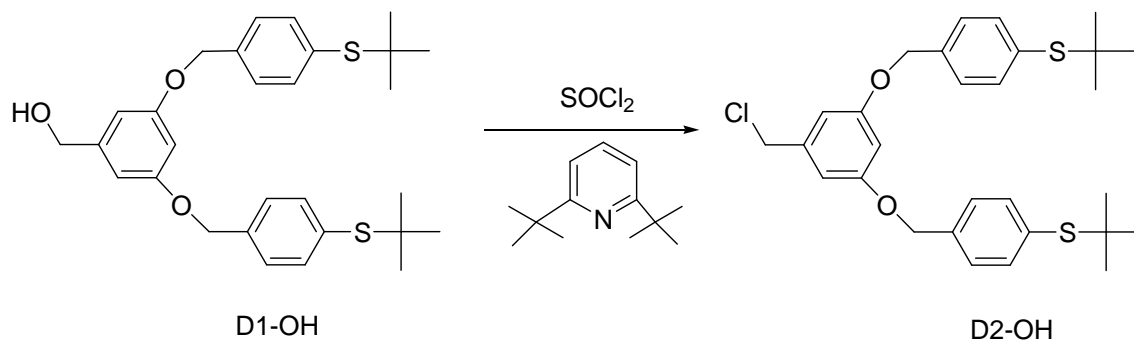
MS (EI, M/e): 496 (M^+), 245, 180, 179, 125, 124, 123, 122, 91, 57, 45, 41, 32, 29, 28

Elementaranalyse:

Ber. : C: 70.12 % H: 7.31 % O: 9.66 %

Gef. : C: 69.02 % H: 6.93 % O: 8.83 %

7.6.3.2 Synthese von D1-Cl



6.33 g (12.7 mmol, 1.00 eq.) von D1-OH wurde durch Rühren in einem 50 mL Dreihalskoben mit Argonhahn und Septum in 10 mL trockenem CH_2Cl_2 gelöst. 6.10 mL (31.8 mmol, 0.40 eq.) 2,6-di-*tert*-Butylpyridin wurden mittels Spritze hinzugefügt und der Ansatz in einem Eiswasserbad fünf Minuten lang gerührt. Anschließend wurde das Eisbad entfernt und 1.15 mL (15.9 mmol, 1.25 eq.) Thionylchlorid aus einer Spritze hinzuge tropft. Nach einer weiteren Stunde Rühren wurde die Reaktionsmischung auf 40 mL Eiswasser gegossen und die Phasen im Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Phase wurde viermal mit 20 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 15 mL Salzwasser extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ergab ein Öl, das beim Stehen über Nacht zu einer weißen kristallinen Masse auskristallisierte, die nach ausgiebigem Waschen mit *n*-Hexan am Ölpumpenvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute:

4.27 g (8.33 mmol, 65 % d. Th.)

Schmelzpunkt:

116-119 °C (Koffler-Heiztisch)

105 °C (DSC)

TGA:

Zweistufiger Abbau, mit weiteren Schultern

$T_{5\%}$: 165 °C

1. Stufe: 158-170 °C, M_{Abbau} : 16 %

Experimenteller Teil

2. Stufe: 316-348 °C, M_{Abbau} : 18 %

DC: $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.78$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.56$ (d, $^3J = 8.1$ Hz, 4H, ArH), 7.38 d, $^3J = 8.0$ Hz, 4H, ArH), 6.65 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 2H, ArH), 6.57 (t, $^4J = 2.2$ Hz, 1H, ArH), 5.05 (s, 4H, PhOCH_2Ph), 4.51 (s, 2H, PhCH_2Cl), 1.29 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

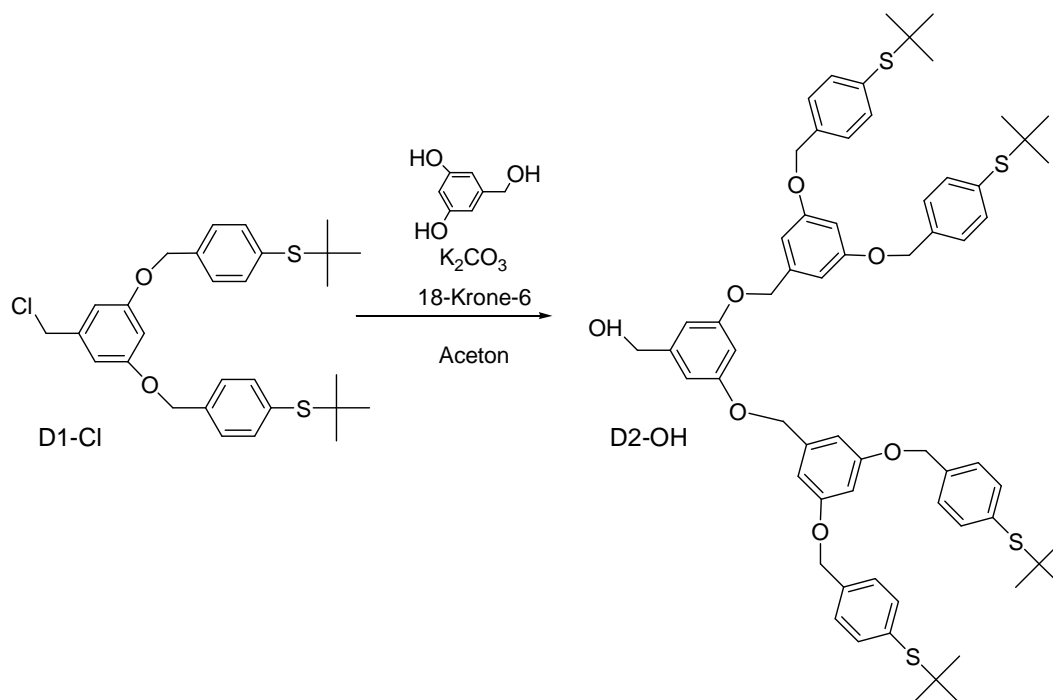
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 160.0$ (ArC), 139.7 (ArC), 137.6 (ArC), 137.3 (ArC), 132.6 (ArC), 127.4 (ArC), 107.8 (ArC), 102.1 (ArC), 69.8 (PhOCH_2Ph), 46.2 (PhCH_2Cl), 46.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

IR (v/cm^{-1} , ATR): 3046 (w), 2958/2921/2893/2860 (w), 1597 (m), 1452 (m), 1381 (w), 1362 (m), 1319 (m), 1264 (w), 1209 (w), 1155 (s), 1057 (m), 1019 (m), 990 (w), 842 (w), 811 (s), 745 (w), 710 (m), 636 (w), 559 (m)

MS (EI, M/e): 514 (M^+), 180, 179, 125, 124, 123, 122, 79, 57, 41, 32, 29, 28

Elementaranalyse: Ber. : C: 67.61 % H: 6.85 % O: 6.21 %
Gef. : C: 65.58 % H: 7.12 % O: 5.74 %

7.6.3.3 Synthese von D2-OH

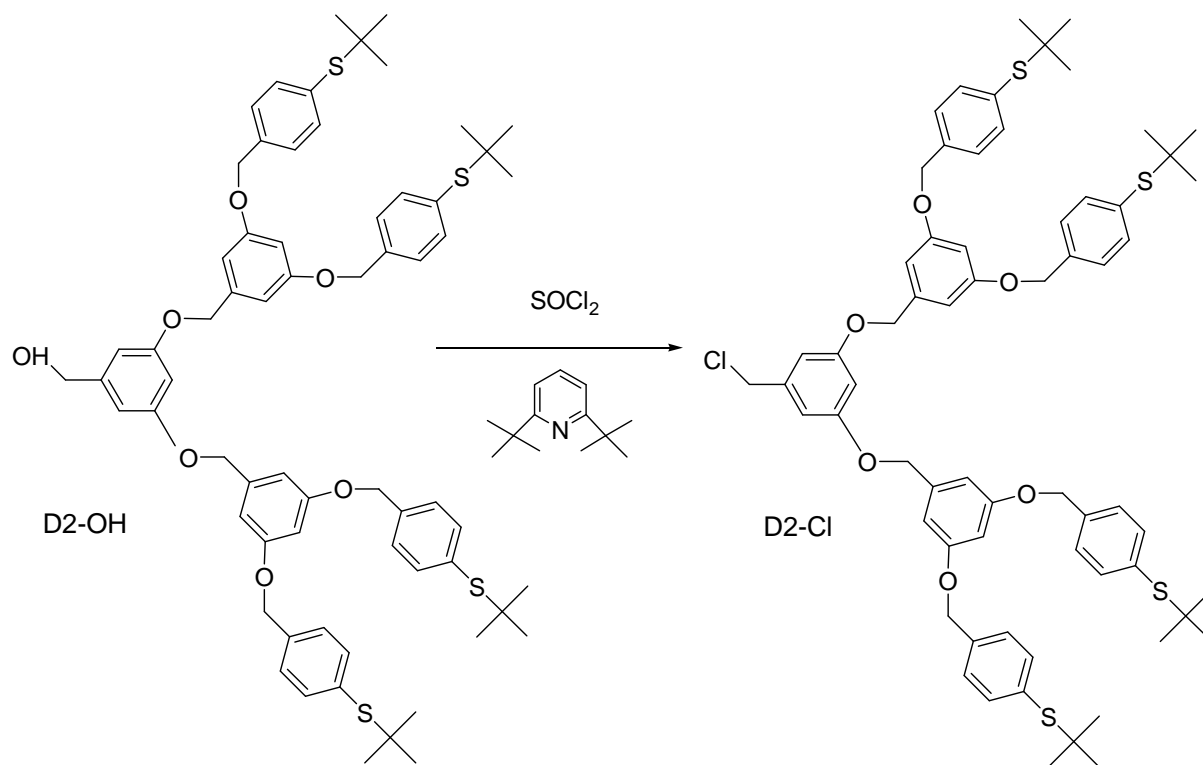


Die Reaktion wurde in analoger Weise zur Synthese 1.3.2.1 in einem 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Überdruckventil nach Stutz, Septum sowie Magnetrührer mit 4.27 g (8.33 mmol, 1.00 eq.) D1-OH, 0.61 g (4.33 mmol, 0.51 eq.) 3,5-Dihydroxybenzylalkohol, 0.60 g (4.34 mmol, 0.52 eq.) Kaliumcarbonat sowie 0.33 g (1.25 mmol, 0.15 eq.) 18-Krone-6 durchgeführt. Die Reaktion wurde erst dann aufgearbeitet, nachdem die DC-Probe (Fließmittel CH_2Cl_2) vollständigen Umsatz des Eduktes zeigte (nach etwa 5 Tagen). Entfernen des Lösungsmittels ergab 5.20 g (114 %) eines weißen Schaumes. Zur weiteren Aufreinigung wurde das Rohprodukt in 20 mL Et_2O gelöst und durch Zugabe einer Lösung von 2.76 g (12.5 mmol) Silbertrifluoracetat in 40 mL Et_2O als Silberkomplex ausgefällt. Das Präzipitat wurde abzentrifugiert und in der Zentrifuge ausgiebig mit *n*-Hexan und Et_2O gewaschen. Das gereinigte Dendron wurde aus seinem Silberkomplex durch kräftiges Rühren über Nacht in einer Lösung aus 6.12 g (125 mmol) Natriumcyanid in 50 mL Wasser wieder freigesetzt. Durch Extraktion der wässrigen Cyanidlösung mit je dreimal 25 mL Et_2O und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde ein weißer Schaum erhalten, der bei Erwärmen auf 50-70 °C zu einer festen glasartigen Substanz erstarrte.

Experimenteller Teil

Ausbeute:	3.70 g (3.37 mmol, 81 % d. Th.)
Schmelzpunkt:	50 °C (Koffler-Heiztisch) 50 °C (DSC)
TGA:	Einstufiger Abbau, T _{5%} : 328 °C Stufe: 342-360 °C, M _{Abbau} : 49 %
DC:	R _f (CH ₂ Cl ₂) = 0.78
¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃):	δ/ppm = 7.54 (d, ³ J= 8.2 Hz, 8H, ArH), 7.37 (d, ³ J= 8.2 Hz, 8H, ArH), 6.68 (d, ⁴ J= 2.2 Hz, 4H, ArH), 6.60 (d, ⁴ J= 2.2 Hz, 2H, ArH), 6.56 (t, ⁴ J= 2.2 Hz, 2H, ArH), 6.51 (t, ⁴ J= 2.2 Hz, 1H, ArH), 5.04 (s, 8H, PhOCH ₂ Ph), 4.98 (s, 4H, PhOCH ₂ Ph), 4.63 (s, 2H, PhCH ₂ OH), 1.29 (s, 36H, C(CH ₃) ₃)
¹³ C-NMR (75 MHz, CDCl ₃):	δ/ppm = 160.1 (ArC), 160.0 (ArC), 143.5 (ArC), 139.5 (ArC), 137.6 (ArC), 137.4 (ArC), 132.5 (ArC), 127.5 (ArC), 106.5 (ArC), 105.8 (ArC), 101.6 (ArC), 101.4 (ArC), 69.9 (PhOCH ₂ Ph), 69.7 (PhOCH ₂ Ph), 65.2 (PhCH ₂ OH), 46.0 (C(CH ₃) ₃), 31.0 (C(CH ₃) ₃)
IR (v/cm ⁻¹ , ATR):	2956/2921/2898/2862 (w), 1595 (m), 1450 (m), 1363 (w), 1295 (m), 1152 (s), 1049 (m), 1018 (m), 815 (s), 741 (w), 684 (m), 617 (w), 576 (m)
MALDI-TOF:	1119 (M ⁺ +Na ⁺), 1135 (M ⁺ +K ⁺)
GPC:	M _w : 913 M _n : 733 D: 1.24 Verteilung: monomodal
Elementaranalyse:	Ber. : C: 71.13 % H: 6.98 % O: 10.20 % Gef. : C: 70.16 % H: 7.02 % O: 9.74 %

7.6.3.4 Synthese von D2-Cl



Analog zur Synthese 7.6.3.2 wurden 3.70 g (3.37 mmol, 1.00 eq.) D2-OH in einem ausgeheizten 100 mL Dreihalskolben mit Hahn, Rückschlagventil nach Stutz, Septum und Magnetrührer in 40 mL trockenem CH_2Cl_2 vorgelegt. Dann wurden 2.15 mL (9.61 mmol, 2.85 eq.) 2,6-di-tert-Butylpyridin hinzugegeben und 0.3 mL (4.11 mmol, 1.22 eq.) Thionylchlorid aus einer Spritze langsam zugetropft. Nach 1 h zeigte die Reaktionskontrolle mittels DC vollständigen Umsatz. Die Aufarbeitung wurde analog zu 7.6.3.2 durchgeführt. Abzug des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ergab eine weiße schaumartige Masse, die bei Erwärmen auf 50-70 °C zu einer leicht bräunlichen festen, glasartigen Substanz erstarrte.

Ausbeute: 2.58 g (2.31 mmol, 69 % d. Th.)

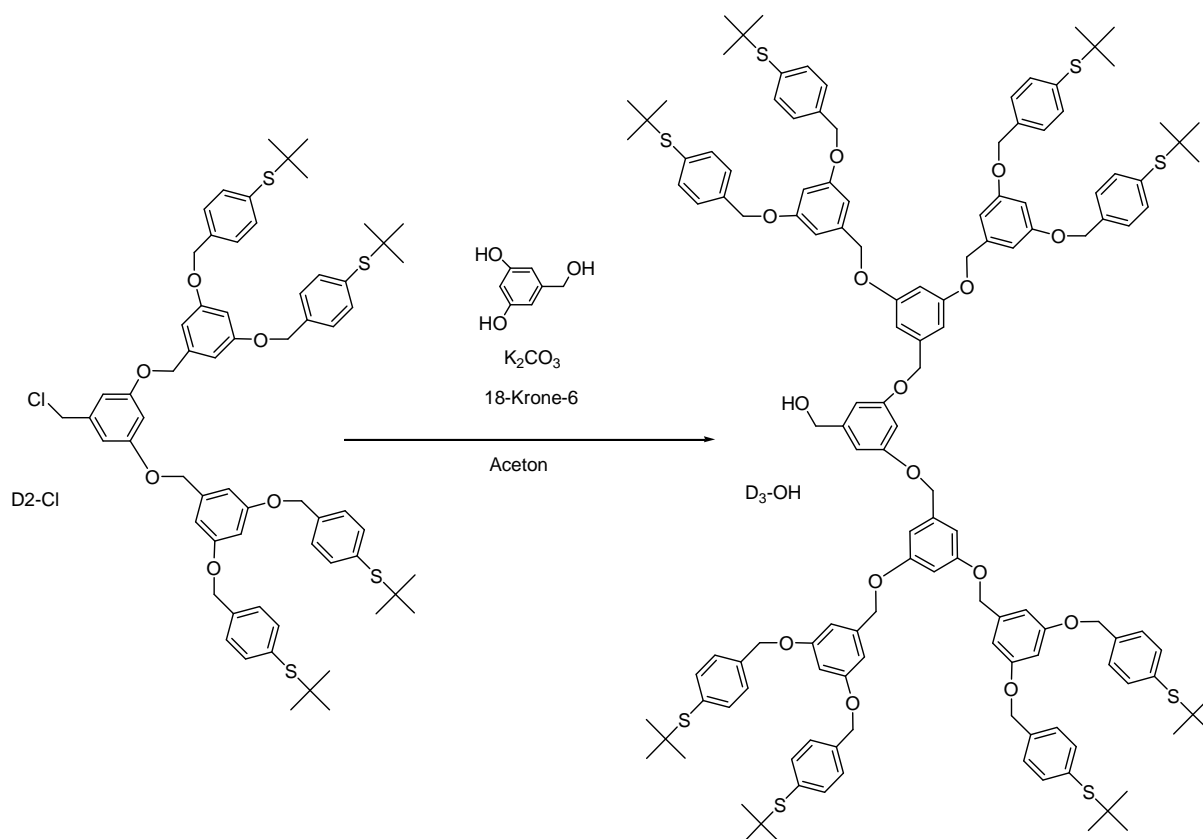
Schmelzpunkt: 47 °C (Koffler-Heiztisch)
46 °C (DSC)

TGA: Zweistufiger Abbau mit weiteren Schultern, $T_{5\%}$: 170 °C
1. Stufe: 167-175 °C, M_{Abbau} : 19 %
2. Stufe: 321-348 °C, M_{Abbau} : 21 %

Experimenteller Teil

DC:	$R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.62$
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):	$\delta/\text{ppm} = 7.54$ (d, $^3J = 8.2$ Hz, 8H, Ar <u>H</u>), 7.38 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 8H, Ar <u>H</u>), 6.68 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 4H, Ar <u>H</u>), 6.62 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 2H, Ar <u>H</u>), 6.57 (t, $^4J = 2.2$ Hz, 2H, Ar <u>H</u>), 6.54 (t, $^4J = 2.2$ Hz, 1H, Ar <u>H</u>), 5.04 (s, 8H, PhOCH_2Ph), 4.98 (s, 4H, PhOCH_2Ph), 4.51 (s, 2H, PhCH_2Cl), 1.29 (s, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):	$\delta/\text{ppm} = 160.1$ (Ar <u>C</u>), 160.0 (Ar <u>C</u>), 139.6 (Ar <u>C</u>), 139.2 (Ar <u>C</u>), 137.6 (Ar <u>C</u>), 137.4 (Ar <u>C</u>), 132.5 (Ar <u>C</u>), 127.4 (Ar <u>C</u>), 107.7 (Ar <u>C</u>), 106.5 (Ar <u>C</u>), 102.1 (Ar <u>C</u>), 101.7 (Ar <u>C</u>), 70.0 (PhOCH_2Ph), 69.7 (PhOCH_2Ph), 46.3 (PhCH_2Cl), 46.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
IR (v/cm^{-1} , ATR):	3075 (w), 3024 (w), 2959/2921/2896/2860 (w), 1594 (m), 1450 (m), 1363 (w), 1320 (w), 1207 (w), 1295 (m), 1149 (s), 1050 (m), 1017 (m), 814 (m), 713 (w), 682 (m), 713 (w), 682 (m), (w), 616 (w), 578 (m)
MALDI-TOF:	1139 ($\text{M}^+ + \text{Na}^+$), 1155 ($\text{M}^+ + \text{K}^+$)
GPC:	M_w : 1449 M_n : 1233 D: 1.17 Verteilung: monomodal
Elementaranalyse:	Ber. : C: 69.95 % H: 6.77 % O: 8.60 % Gef. : C: 69.54 % H: 7.11 % O: 9.34 %

7.6.3.5 Synthese von D3-OH



In analoger Weise zu den beiden vorausgegangenen Reaktionen 7.6.3.1 sowie 7.6.3.3 wurde die Kupplungsreaktion mit 2.56 g (2.30 mmol, 1.00 eq.) D2-Cl, 167 mg (1.19 mmol, 0.52 eq.) 3,5-Dihydroxybenzylalkohol, 165 mg (1.19 mmol, 0.52 eq.) K_2CO_3 sowie 91 mg (0.34 mmol, 0.150 eq.) 18-Krone-6 in 60 mL trockenem Aceton durchgeführt. Das Lösen des D2-Cl in Aceton dauerte hierbei etwa 25 min. Laufende Reaktionkontrollen mittels 1H -NMR zeigten, dass ein vollständiger Umsatz der Edukte nicht möglich war. Nach 12 Tagen Refluxieren wurde die Reaktion abgebrochen und die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsmischung in 40 mL Eiswasser gegossen und fünfmal mit jeweils 15 mL Et_2O extrahiert. Trotz langsamer Phasentrennung wurden die vereinigten Etherphasen im Scheidetrichter viermal mit jeweils 3 mL 5 % NaOH extrahiert. Nach weiterem Ausschütteln mit 5 mL Salzwasser und Trocknen über Na_2SO_4 wurde das Produkt mit einer Lösung von 3.38 g (15.3 mmol) Silbertrifluoracetat in 30 mL Et_2O ausgefällt und der feine Niederschlag bei 4000 rpm abzentrifugiert. Nach weiterem Waschen in der Zentrifuge mit zweimal 10 mL *n*-Hexan, dreimal 15 mL Et_2O wurde der isolierte Thioetherkomplex durch 24 h kräftiges Rühren in einer Lösung aus 7.50 g (15.3

Experimenteller Teil

mmol) Natriumcyanid in 50 mL Wasser wieder freigesetzt. Durch Extraktion der wässrigen Cyanidlösung mit je dreimal 25 mL Et₂O und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden ein weißer Schaum erhalten. Wie die untenstehende Analytik zeigt handelte es sich bei dem Produkt nur teilweise um das gewünschte Produkt. MALDI-TOF-Spektren zeigten das Produkt, das halb gekoppelte Produkt, das Dendron zweiter Generation sowie ein weiteres unbekanntes Produkt im Massenbereich eines Dendrons zweiter Generation. Isolationsversuche des Materials werden in Abschnitt 4.5.1 diskutiert.

Ausbeute: 1.71 g (0.74 mmol, 65 % d. Th.)

Schmelzpunkt: ab 67 °C Erweichung (Koffler-Heiztisch)
58 °C (DSC)

TGA: Einstufiger Abbau mit leichter Schulter, T_{5%}: 288 °C,
1. Stufe: 333-352 °C, M_{Abbau}: 47 %

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.58-7.54 (m, 32H, ArH), 7.42-7.31 (m, 33H, ArH), 7.05-6.99 (d, ³J= 8.1 Hz, 1H, Verunreinigung), 6.98-6.92 (d, ³J= 8.2 Hz, 1H), 6.72-6.41 (m, 39H, ArH), 5.08-4.88 (m, 50H, PhOCH₂R), 4.66-4.55 (m, 2H, PhCH₂OH), 4.08-4.01 (s, 1H, Verunreinigung), 1.29/1.28 (zwei ineinander geschobene Singulets, 154H, C(CH₃)₃)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 160.1 (ArC), 160.0 (ArC), 139.6 (ArC), 139.2 (ArC), 137.6 (ArC), 137.4 (ArC), 132.5 (ArC), 127.4 (ArC), 107.7 (ArC), 106.5 (ArC), 102.1 (ArC), 101.7 (ArC), 70.0 (PhOCH₂Ph), 69.7 (PhOCH₂Ph), 46.3 (PhCH₂Cl), 46.0 (C(CH₃)₃), 31.0 (C(CH₃)₃)

IR (v/cm⁻¹, ATR): 2960/2924/2918//2892/2881/2865/2858 (w), 1908 (w), 1594 (s), 1491 (w), 1450 (w), 1400 (w), 1363 (m), 1342 (m), 1318 (m), 1294 (m), 1209 (w), 1150 (ss), 1106 (w), 1050 (m), 1016 (m), 814 (s), 731 (m), 680 (m), 598 (m),

Experimenteller Teil

567 (m)

MALDI-TOF:	1045.1 (unbekannt), 1119.2 ($M^+(D2-OH)+Na^+$), 1241.3 ($M(D2/D3-OH)+Na^+$), 2320.3 ($M^+(D3-OH)^++Na^+$)
GPC(Chlorbenzol):	M_w : 1500 M_n : 2499 D: 1.66 bimodale Verteilung mit Überlappung beider Signale
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):	δ/ppm = 7.58-7.54 (m, 32H, ArH), 7.42-7.31 (m, 33H, ArH), 7.05-6.99 (d, $^3J= 8.1$ Hz, 1H, Verunreinigung), 6.98-6.92 (d, $^3J= 8.2$ Hz, 1H), 6.72-6.41 (m, 39H, ArH), 5.08-4.88 (m, 50H, $PhOCH_2R$), 4.66-4.55 (m, 2H, $PhCH_2OH$), 4.08-4.01 (s, 1H, Verunreinigung) 1.29/1.28 (zwei ineinander geschobene Singulets, 154H, $C(CH_3)_3$)

7.7 Dendron-Goldnanopartikel-Konjugate

7.7.1 Entschützungsreaktion D2-OH mit TFA/Hg(II)-acetat

In einem 25 mL Zweihalskolben wurden 120 mg (109 μmol , 1.00 eq.) D2-OH in einer Mischung aus 2 ml THF und 10 mL TFA mit dem Magnetrührer unter Argon gelöst. Dann wurden 150 mg (471 μmol , 4.32 eq.) Hg(II)-acetat zugegeben, wobei der Ansatz nach einigen Minuten trüb wurde. Reaktionskontrolle mittels DC mit CH_2Cl_2 als Fließmittel ergab vollständigen Umsatz des Eduktes nach 2 h.

Durch Zugabe von 124 mg (3.24 mmol, 30.0 eq.) NaBH_4 fiel schwarzes metallisches Quecksilber aus. Der Ansatz wurde in 20 mL destilliertes Wasser gegeben und das entschützte Dendron mit jeweils viermal 15 mL Et_2O extrahiert, wobei das metallische Quecksilber in der wässrigen Phase zurückblieb. Zur Entfernung von Quecksilberresten wurden die vereinigten organischen Phasen mit einem Papierfaltenfilter filtriert und noch zweimal mit jeweils 20 mL Salzwasser sowie einer gesättigten Na_2CO_3 -Lösung extrahiert. Nach Trocknen der immer noch sauren Et_2O -Lösung über Na_2SO_4 wurde durch Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck ein gelber Feststoff erhalten, der aus zersetztem Dendron bestand.

Ausbeute: 54.3 mg (62.2 μmol , 57 % d. Th.)

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 260 °C (Koffler-Heiztisch)

^1H -NMR (300 MHz, d_6 -Aceton): δ/ppm = 7.85-7.38 (m), 5.62 (s), 5.50 (s), 5.34 (q), 5.18 (q), 4.86 (s), 4.43 (t), 4.30 (t), 3.41 (q), 3.30 (q), 2.42 (t), 2.25 (q), 2.09 (s), 1.95 (m), 1.28 (s), 0.87 (m), 0.13 (m), 0.09 (s)

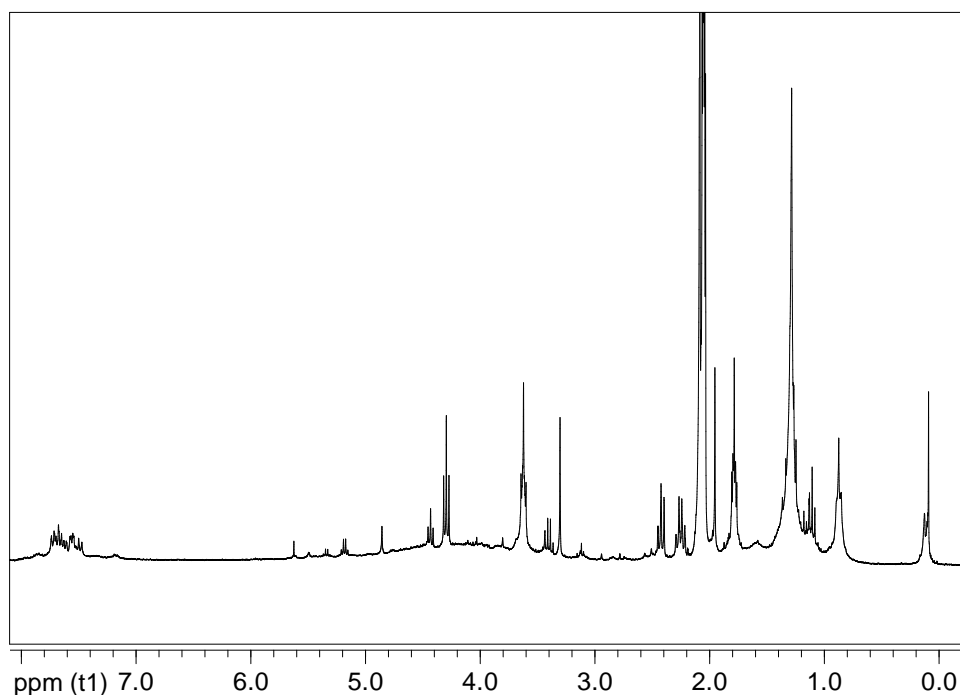


Abb. 75: ^1H -NMR in d_6 -Aceton von D2-OH nach Entschützungsreaktion mit TFA/Hg(II)-acetat

MALDI-TOF: schwache Signale bei 712.8, 718.7, 740.7, 746.7, 768.8, 1057.2, 1085.3, 1112.2

7.7.2 Entschützungsreaktion D1-OH mit Naphthylnatrium

Zur Herstellung der Naphthylnatriumlösung wurden 0.31 g (2.42 mmol, 1.00 eq.) sublimiertes Naphthalin in einem Zweihalskolben mit Septum, Argonhahn und Magnetrührer in 20 mL über Kalium/Benzophenon destilliertem THF gelöst. Daraufhin wurden etwa 200 mg (8.70 mmol, 3.60 eq.) frisch geschnittenes Natrium hinzugefügt und der Ansatz 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die tiefgrüne Färbung des Naphthylnatriums sichtbar wurde.

In einem weiteren 20 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 15 mg (0.03 mmol) D1-OH in 4 mL THF gelöst und unter Argon solange einige Tropfen Naphthylnatrium aus einer Spritze hinzugefügt, bis die grüne Farbe bestehen blieb. Danach wurden ca. 2.6 mL Naphthylnatriumlösung hinzugegeben und der Ansatz 2.5 h zum leichten Sieden

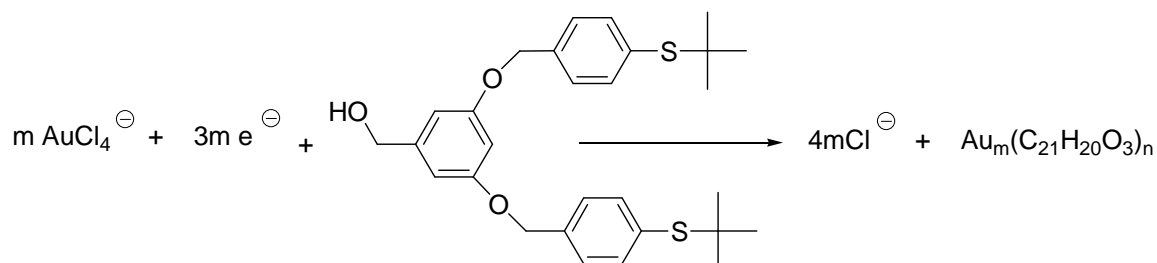
erwärmt. Auch bei dieser Reaktion konnte keine Entschützung beobachtet werden. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigte sich stattdessen eine beginnende Zersetzung des Dendrangerüsts.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 7.56 (d, 3J = 8.1 Hz), 7.38 d, 3J = 8.0 Hz), 7.21-6.98 (m) 6.64 (d, J = 2.3 Hz), 6.59 (s) , 6.54 (t, J = 2.3 Hz) , 6.49 (s), 6.40 (t, J =2.3 Hz), 5.05 (s), 5.0-4.97 (m), 4.65 (s), 4.62 (s), 4.01 (s), 1.59 (s), 1.29 (s) 1.26 (s)

7.7.3 Platzaustauschreaktion

In ein 20 mL Zweihalskolben wurde mit D2-OH (2) (8 mg, 7.3 mmol, 1.00 eq.) und Dodecanbthiol-stabilisierte Goldpartikeln (60 mg, 0.30 mmol, 42.0 eq.) befüllt und in Toluol (3 mL) suspendiert. Das Gemisch wurde für 2 h auf 90 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel mit Hilfe eines Rotationsverdampfers abgezogen. Der übriggebliebene Feststoff wurde mit Pyridin aufgeschlämmt und in ein Zentrifugengäschen transferiert. Anschließend wurde die klare Pyridin-Lösung über den ausgefallenen Goldnanopartikeln abdekantiert. Der Feststoff wurde zweimal mit Ethanol und viermal mit Aceton gewaschen und danach getrocknet. Im keinem Fall konnte im ^1H -NMR eine Beladung der Goldnanopartikel durch Dendrone nachgewiesen werden. In analoger Weise wurden Versuche zur Entschützung in Anisol, Anisol/TFA (10:1), Thioanisol sowie *tert*-Butanthiol als Lösungsmittel durchgeführt, ohne dass eine Entschützung festgestellt werden konnte. Bei Erwärmen der Goldnanopartikeln mit TFA bestand zu dem die Gefahr der säureinduzierten Aggregation der Goldnanopartikel wie Kontrollversuche mit Dispersionen von Goldnanopartikeln in TFA ergaben.

7.7.4 Synthese D1-OH stabilisierter Goldnanopartikel



In einen 25 mL Zweihalskolben mit Argonhahn, Septum und Magnetührer wurden 2 mL (50.2 μmol) einer wässrigen $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Lösung der Konzentration 1 mg/mL gegeben. Anschließend wurde eine Lösung von 54.6 mg (99.9 μmol) Tetra-*n*-octylammoniumbromid in 4 mL Toluol hinzugegeben und 30 min gerührt, wobei die $[\text{AuCl}_4]^-$ -Ionen in die organische Phase transferiert wurden. Nach Zugabe einer Lösung von 32.0 mg (99.9 μmol) D1-OH in Toluol wurde der Ansatz weitere 30 min gerührt. Unter starkem Rühren wurden 2.0 mL einer 0.1 mol/L NaBH_4 -Lösung über eine Kanüle langsam zugetropft. Dabei kam es zur Bildung bordeauxroter Goldnanopartikel. Der Ansatz wurde noch weitere 24 h lichtgeschützt bei RT weitergerührt, wobei kein Ausfall der Goldnanopartikel beobachtet werden konnte. Zur Aufarbeitung wurde die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt und noch zweimal mit je 5 mL Reinstwasser gewaschen. Nach fast vollständigem Abzug des Toluols unter vermindertem Druck wurden die Goldnanopartikel durch Zugabe von 8 mL Ethanol in einem Zentrifugengläschen über Nacht im Kühlschrank ausgefällt. Die Goldnanopartikel wurden nach Abdekantieren des Lösungsmittels noch zwei weitere Male mit jeweils 3-4 mL Ethanol, einmal mit Aceton und erneut zweimal mit Ethanol gewaschen. Auf diese Weise wurden nach Trocknen am Ölpumpenvakuum 1.5 mg Goldnanopartikel erhalten, die in keinem gängigen Laborlösungsmittel redispersiert werden konnten.

7.8 Charakterisierungsmethoden

7.8.1 FT-Infrarotspektroskopie (ATR)

Infrarotspektren wurden an einem Gerät der Firma *DIGILAB* (Excalibur Series) aufgenommen. Die Proben wurden entweder in Pulverform oder flüssiger Form mit Hilfe einer ATR-Einheit der Firma Pike Technologies vom Typ MIRacle vermessen. Die Messdaten wurden mit der Software *WinIRPro* Version 3.3 von *DIGILAB* ausgewertet.

7.8.2 Dünnschichtchromatographie

Dünnschichtchromatographie wurde an Silica-Fertigfolien *Kieselgel 60 F₂₅₄* (*Merk*) durchgeführt. Die Lagen der chromatographierten Substanzen wurden durch Fluoreszenzlöschung (Anregung bei 254 nm) sichtbar gemacht.

7.8.3 Gaschromatographie-Massenspektrometrie GC-MS

GC-MS-Spektren wurden an einem *Shimadzu QP5050* mit einer 30-m-SE-54-Kapillarsäule des Durchmessers 0.32 mm mit Helium als Trägergas aufgenommen. Zum Lösen der Probe wurde CH_2Cl_2 oder Et_2O verwendet. Der Solvent Cut, in dem keine Signale registriert werden konnten, schwankte zwischen 3 und 5 min. Die Ionisation der Proben erfolgte durch Elektronenstoß bei 70 eV. Die Proben wurden bei 300 °C mit einem Split von 1:50 injiziert und mit einem Temperaturprogramm nachfolgender Einstellungen analysiert.

Starttemperatur: 100 °C

Heizrate: 10 °C/min

Endtemperatur: 280 °C

7.8.4 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektren wurden im jeweils angegebenen Lösungsmittel bei Raumtemperatur aufgenommen.

Soweit nicht anders angegeben, erfolgten alle Messungen auf dem Gerät *ARX 400* (^1H -Resonanz: 300 MHz, ^{13}C -Resonanz: 75 MHz) der Firma Bruker. Die Spektren

wurden jeweils mit dem Signal des verwendeten Lösungsmittels kalibriert und mit der Software MestReC Version 4.8.6.0 ausgewertet.

7.8.5 Massenspektroskopie

Massenspektren wurden in der zentralen Serviceabteilung für Massenspektroskopie des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt. Elektronenstoß-Ionisationsspektren (EI) wurden auf einem *VG Tribid* oder einem *Varian CH7* aufgenommen (70 eV). Elektronenspray-Ionisationsspektren (ESI) wurden auf einem *Thermo Electron Corporation Finnigan LTQ FT* aufgenommen. MALDI-TOF-Spektren wurden an einem *Bruker Biflex IV* mit 1,8,4-Anthracentriol als Matrix aufgenommen. Die detektierten Ionenmassen werden in m/z (Masse zu Ladung) angegeben. Das Isotopenmuster der angegebenen Signale steht jeweils im Einklang mit der natürlichen Isotopenverteilung.

7.8.6 Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden in der zentralen Routineanalytik des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg am Gerät CHN-Rapid der Firma Heraeus durchgeführt.

7.8.7 Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM)

TEM-Aufnahmen wurden mit einem Hochauflösungs-Transmissionselektronenmikroskop JEM 3010 mit LaB_6 -Kathode und einer anliegenden Kathodenspannung von 300 kV mittels integrierter 2k x 2k CCD-Kamera aufgenommen. Die Aufnahmen wurden von Michael Hellwig, Zentrum für Materialwissenschaften, aufgenommen. Die Probenpräparation erfolgte durch Tauchen von Kohlenstoff beschichteten Kupfergrids der Firmen Plano und Quantifoil in stark verdünnte Nanopartikeldispersionen und anschließendem Trocknen im Luftstrom des Abzuges. Die Auswertung der TEM Bilder erfolgte mit der geräteeigenen Software Gatan Digital Microscope. Von allen Proben wurden die benötigten staubfreien Lösungen und Lösungsmittel durch Filtration mit 200 nm Spritzenfilter erhalten.

7.8.8 Gelpermeationschromatographie (GPC)

GPC-Messungen wurden an 0.1 % Lösungen der Dendrone/Polymere vorgenommen. Die GPC Messung erfolgte dabei relativ zu Poly(styrol)-Standards der Firma PSS bei Raumtemperatur. Messungen in Chlorbenzol wurden mit einer Pumpe K100 von Knauer bei einer Flussrate 0.55 mL/min mit drei hintereinander geschalteten Säulen (je 300 x 8 mm) der Firma PSS Typ SDV linear XL, 20 μ durchgeführt. Detektiert wurde mit einem Brechungsindexdetektor K230 der Firma Knauer. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit dem Computerprogramm WinGPC Version 401 der Firma PSS.

7.8.9 Differential Scanning Calometry (DSC)

DSC-Messungen wurden mit dem Gerät DSC 821e der Firma Mettler Toledo in 40 μ L Aluminiumtiegel unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Dazu wurden 4-8 mg Substanz eingewogen und mit zyklischen Temperaturprogrammen bei Heiz- und Abkühlraten von 10 K/min im Temperaturbereich von 100-280 °C vermessen. Zur Datenauswertung wurde die zweite Aufheizkurve mit dem Programm STARe in der Version 6.1 der Firma Mettler Toledo verwendet.

7.8.10 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Thermogravimetrische Analysen wurden mit einer Thermowaage der Firma Mettler Toledo vom Typ TGA/SDTA 851e in offenen 70 μ L Korundtiegel mit einer Substanzmenge von 5-10 mg durchgeführt. Die Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre im Temperaturbereich von 20-800 °C mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Die Datenauswertung erfolgte mit dem geräteeigenen Auswertungsprogramm STARe Version 6.1 der Firma Mettler Toledo.

7.8.11 Dynamische Lichtstreuung

Dynamische Lichtstreuungsmessungen wurden mit einem N4 Plus Submikron Partikelgrößenanalysator von Coulter durchgeführt. Dabei wurde als Lichtquelle ein He-NeLaser (10 mW) eingesetzt. Die Messung erfolgte bei einem Winkel von 90° in 3.5

mL Vierfensterquarzglasküvetten der Firma Helma, wobei die Konzentration so gewählt wurde, dass der Detektor zwischen $5 \cdot 10^4$ und $1 \cdot 10^6$ Counts pro Sekunde registrierte. Die Berechnung der Partikelgrößen erfolgte durch Messung des Diffusionskoeffizienten der Probe mittels Photonenkorrelationsspektroskopie. Zur Datenauswertung wurde die geräteeigene Software im Intensity Analysis Modus verwendet.

7.8.12 Röntgenweitwinkeldiffraktometrie

Die Messungen erfolgten mit einem Goniometer D5000 der Firma Siemens, wobei ein strichfokussierter Primärstrahl im $\theta/2\theta$ Modus und nickelgefilterter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung der Wellenlänge 1.54 \AA verwendet wurde. Die Proben wurden fein gemörsert und auf den Probenhalter gepresst. Die Streuintensitäten wurden mit einem Szintillationszähler mit Energiediskriminator registriert.

7.8.13 Feld-Fluss-Fraktionierung (FFF)

FFF-Messungen der Dodecanthiol-stabilisierten Goldnanopartikel wurden bei der Firma Postnova Analytics Europe GmbH in Landsberg durchgeführt. Die Probe wurde dabei mit einem Postnova AF2000 Series Asymmetric Flow FFF System mit einer Cross Flow Rate von 2 mg/mL analysiert.

7.8.14 Schmelzpunkt

Die Bestimmung der Schmelzpunkte niedermolekularer Verbindungen erfolgte soweit nicht anders angegeben an einem Kofler-Heiztisch der Firma Reichert.

7.8.15 Digitales Lichtmikroskop

Zur lichtmikroskopischen Aufnahme der Dedrone wurde ein digitales Mikroskop des Typs VHX-100 der Firma Keyence bei 35facher Vergrößerung verwendet.

8 Literaturverzeichnis

- [1] B. N. Taylor (Ed) *The International System of Units NIST Special Publication 330*, National Institute of Standards and Technology Gaithersburg, **2001**.
- [2] TAB Büro für Technikfolgenabschätzung [Hrsg], H. Paschen, C. Coenen, T. Fleischer, R. Grünwald, D. Oertel, C. Revermann *TAB-Arbeitsbricht Nr. 92*, Eigenverlag, Berlin **2003**.
- [3] Z. Cermann, A. K. Stosch, W. Barthlott *Biologie in unserer Zeit* **2004**, 34, 290-295.
- [4] X. Wang, X. Jing *Materials Science & Engineering B.*, 138, 95-100.
- [5] F. A. Jenkins, H. E. White *Fundamentals of Optics*, McGrawHill Book Company Inc., New York **1957**, S. 306-308.
- [6] S. L. Lay, J. Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, L. H. Allen *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 99.
- [7] Ph. Buffat, J.-P. Borel *Phys. Rev. A*, **1976**, 2287-2298.
- [8] F. Remacle, R. D. Levine *ChemPhysChem* **2001**, 2, 20-36.
- [9] G. Zlateva, Z. Zhelev, R. Bakalova, I. Kanno *Inorganic Chemisty* **2007**, 46, 6212-6214.
- [10] G. Löffler, P. E. Petrides, P. C. Heinrich, *Biochemie und Pathobiochemie*, 8. völlig neubearbeitete Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg **2007**, Kapitel 10.
- [11] W. Wang, Y. Zhang, K. Huang *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 9353-9355.
- [12] D. M. Eigler, E. K. Schweizer *Nature* **1990**, 344, 524-526.
- [13] K. E. Drexler *Engines of Creation*, Anchor Books, New York **1986**.
- [14] G. A. DeVries, M. Brunnbauer, Y. Hui, A. M. Jackson, B. Long, B. T. Neltner, O. Uzun, B. H. Wunsch, F. Stellaci *Science* **2007**, 315, 358-361.
- [15] D. Qiu, J. G. Worden, J. Trullinger, Q. Huo *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 8008-8009.
- [16] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El Sayed *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1025-1102.
- [17] A. Greiner, J. H. Wendorff *Angew. Chem. Internat. Ed.* **2007**, 46, 5670-5703.
- [18] H. Dai *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1035-1044.
- [19] U. Leonhardt *Nature Photonics* **2007**, 1, 207-208.
- [20] J. I. Kroschwitz (Hrsg) *Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology* 4th Edition, Wiley-Interscience, New York **1992**, Band 4.
- [21] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley *Nature* **1985**, 318, 162-163.

- [22] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56-58.
- [23] X. Chen, S. S. Mao *J. Nanosci. Nanotech.* **2006**, 6, 906-925.
- [24] Y. Wang, G. Guangsheng, F. Wei, J. Wu *Powder Technology* **2002**, 124, 152-159.
- [25] Y. K. Park, E. H. Tadd, M. Zubris, R. Tannenbaum *Materials Research Bulletin* **2005**, 40, 1506-1512.
- [26] G. Sha, T. Wang, J. Xiao, C. Liang *Materials Research Bulletin* **2004**, 39, 1917-1921.
- [27] E. A. Meulenkaamp *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 5566-5572.
- [28] M. C. Daniel, D. Astruc *Chem. Rev.* **2004**, 104, 293-346.
- [29] D. D. Evanoff Jr., G. Chumanov *ChemPhysChem* **2005**, 6, 1221-1231.
- [30] H. H. Huang, F. Q. Yan, Y. M. Kek, C. H. Chew, G. Q. Xu, W. Ji, P. S. Oh, S. H. Tang *Langmuir* **1997**, 13, 172-175.
- [31] D. Astruc *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1884-1894.
- [32] G. E. Poirier, B. K. Hance, J. M. White *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6500-6503.
- [33] R. Seshadri, R. Sen, C. N. R. Rao *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 231, 308-313.
- [34] S. Ayyappan, C. N. R. Rao *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, 33, 737-749.
- [35] A. A. Seraphin, S.-T. Ngiam, K. D. Kolebrander *J. of Appl. Phys.* **1996**, 80, 6429-6433.
- [36] N. Revaprasadu, S. N. Mlondo *Pure Appl. Chem.* **2006**, 78, 1691-1702.
- [37] E. Nakache, N. Poulain, F. Candau, A.-M. Orechioni, J. M. Irache *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Academic Press San Diego **2000**, Kapitel 5, 577-635.
- [38] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 2 neubearbeitete Auflage, Walter de Gruyter, Berlin **1995**, Anhang F.
- [39] C. R. Houska, B. E. Warren *J. Appl. Physics* **1954**, 25, 1503-1509.
- [40] B. E. Warren, *Phys. Rev.* **1941**, 59, 693-698.
- [41] K. Sichel (Hrsg) *Carbon Black Polymer Composites*, Marcel Dekker, New York 1982, Kap. 3.
- [42] A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama, *J. Cryst. Growth* **1976**, 32, 335-349.
- [43] Bayer AG, URL: <http://www.baytubes.com> (abgerufen am 27.10.2007).
- [44] C. G. Oster, M. Wittmar, U. Barkowsky, T. Kissel *Journal of Controlled Release* **2006**, 111, 371-381.

- [45] F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti *Langmuir* **2001**, 17, 908-918.
- [46] H. Yabu, T. Higuchi, K. Ijro, M. Shinomura *Chaos* **2005**, 15, 047505.
- [47] S. Tsantilis, S. E. Pratsinis *Langmuir* **2004**, 20, 5933-5939.
- [48] Degussa AG, Elements ScienceNewsletter Nr.16, Düsseldorf **2006**.
- [49] H. K. Schmidt *Chemie in unerer Zeit* **2001**, 35, 176-184.
- [50] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft **1993**, A23, 583-719.
- [51] Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Guyter, Berlin **1995**, S. 922-941.
- [52] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Polym. Sci.* **1968**, 26, 62-69.
- [53] H. A. Fadel, Dissertation, TU Darmstadt **2005**.
- [54] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft **1993**, A28, 475-504.
- [55] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität, 2 neubearbeitete Auflage, de Guyter, Berlin **1995**, Kapitel 16.
- [56] A. Popov, A. V. Priezzhev, J. Lademann, R. Myllylä *J. Phys. D. : Applied Physics* **2005**, 38, 2564-2570.
- [57] Y. Li, T. J. White, S. H. Lim *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 1372-1381.
- [58] J. Falbe, M. Regitz (Hrsg) *Römpf Chemie Lexikon*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1995**.
- [59] URL: <http://www.britishmuseum.org> (abgerufen am 28.10.2007)
- [60] F. Antonii, Panacea Aurea-Auro Potabile, Bibliopolio Frobeniano, Hamburg, **1618**.
- [61] Helcher, H. H. *Aurum Potabile oder Gold Tinstur*, J. Herbord Klossen, Breslau und Leipzig, **1718**.
- [62] M. Farraday *Philos. Trans.* **1857**, 147, 145-181.
- [63] J. Turkevitch, P. C. Stevenson, J. Hillier *Discuss. Farraday Soc.* **1951**, 11, 55-75.
- [64] G. Frens *Nature Phys Sci.* **1973**, 241, 20-22.
- [65] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bander mann, S. Meyer; G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3634-3642.
- [66] M. Giersig, P. Mulvaney *Langmuir* **1993**, 9, 3408-3413.
- [67] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. J. Whyman *Chem Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801-802.

- [68] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nunzo, G. M. Whitesides *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1103-1170.
- [69] A. P. Alivisatos *Science* **1996**, 271, 933-937.
- [70] E. Schumacher, F. Blatter, M. Frey, U. Heiz, U. Roethlisberger, M. Schaer, A. Vayloyan, C. Yeretizian *Chimia* **1988**, 42, 357-376.
- [71] B. M. Quinn, P. Liljeroth, V. Ruiz, T. Laaksonen, K. Kontturi *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 125, 6644-6645.
- [72] G. Mie *Ann Phys.* **1908**, 25, 377-445.
- [73] S. L. Logunov, T. S. Ahmadi, M. A. El-Sayed, J. T. Khoury, R. L. Whetten *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 3713-3719.
- [74] G. C. Papavassiliou, *Prog. Solid State Chem.* **1979**, 12, 185-271.
- [75] S. Link, M. A. El-Sayed *J. Phys. Chem. B*. **1999**, 103, 4212-4217.
- [76] J. Li, X. Lu. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6642-6643.
- [77] J. Li, X. Lu *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12298-12305.
- [78] X. He, H. Liu, Y. Li, S. Wang, Y. Li, N. Wang, J. Xiao, X. Yu, D. Zhu *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2811-2815.
- [79] W. Zhao, W. Chiuman, J. C. F. Lam, M. A. Brook, Y. Li *Chem. Commun.* **2007**, 3729-3731.
- [80] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima *J. Catal.* **1989**, 115, 301-309.
- [81] M. Haruta *Catal. Today* **1997**, 36, 153-166.
- [82] D. A. Hutt, G. J. Leggett *Langmuir*, 13, 2740-2748.
- [83] L. Yan, C. Marzolin, A. Terfort, G. M. Whitesides *Langmuir* **1997**, 13, 6704-6712.
- [84] Y. Kwon, M. Mrksich *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 806-812.
- [85] J. K. Lee, K. B. Lee, D. J. Kim, I. S. Choi *Langmuir* **2003**, 19, 8141-8143.
- [86] M. J. Hostetler, S. J. Green, J. S. Stokes, R. W. Murray *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4212-4213.
- [87] T. Løver, W. Henderson, G. A. Bowmaker, J. M. Seakins, R. P. Cooney *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1878-1886.
- [88] L. O. Brown, J. E. Hutchison *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12384-12385.
- [89] A. C. Templeton, M. J. Hostetler, C. T. Kraft, R. W. Murray *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 1906-1911.
- [90] M. J. Hostetler, A. C. Templeton, R. W. Murray *Langmuir* **1999**, 15, 3782-3789.

- [91] L. H. Dubois, R. G. Nuzzo *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, 43, 437-463.
- [92] P. Ionita, A. Caragheorgheopol, B. C. Gilbert, V. Chechik *Langmuir* **2004**, 20, 11536-11544.
- [93] A. W. Schaffer, J. G. Worden, Q. Huo *Langmuir* **2004**, 20, 8342-8351.
- [94] J. F. Hainfeld, R. D. Powell *J. Histochem. Cytochem.* **2000**, 471-470.
- [95] J. F. Hainfeld, F. R. Furuya US Patent 5360895 *Derivatized gold clusters and antibody-gold cluster conjugates*, Appl. No. 988338.
- [96] Nanoprobes, URL: [http:// www.nanoprobes.com](http://www.nanoprobes.com) (abgerufen am 1.10. 2007).
- [97] D. Zanchet, C. Micheel, W. J. Parak, D. Gerion, A. P. Alivisatos *Nano Lett.* **2001**, 32-35.
- [98] J. G. Worden, A. W. Shaffer, Q. Huo *Chem. Commun.* **2004**, 518-519.
- [99] J. G. Worden, Q. Dai, A. W. Shaffer, Q. Huo *Chemistry of Materials* **2004**, 16, 3746-3755.
- [100] R. Lévy, Z. Wang, L. Duchesne, R. C. Doty, A.I. Cooper, M. Brust, D.G. Fernig *ChemBioChem.* **2006**, 592-594.
- [101] M. Wichek, E. A. Bayer *Trends in Biochemical Sciences* **1989**, 14, 408-412.
- [102] R. B. Merrifield *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2149-2154.
- [103] URL: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1984/ (abgerufen am 1. 10.2007).
- [104] K.-M. Soon, D. W. Mosley, B. R. Peelle, S. Zhang, J. M. Jacobson *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5064-5065.
- [105] M. J. Hostetler, J. E. Wingate, C. J. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall, G. L. Glish, M. D. Porter, N. D. Evans, R. W. Murray *Langmuir* **1998**, 14, 17-30.
- [106] A. M. Jackson, Y. Hu, P. J. Silva, F. Stellaci *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11135-11149.
- [107] S. J. Stranick, S. V. Atre, A. N. Parikh, M. C. Wood, D. L. Allara, N. Winograd, P. S. Weiss *Nanotechnology* **1996**, 7, 438-442.
- [108] J. P. Folkers, P. E. Laibnis, G. M. Whitesides *Langmuir* **1992**, 8, 1330-1341.
- [109] R. K. Smith, S. M. Reed, P. A. Lewis, J. D. Monnell, R. S. Clegg, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. E. Hutchison, P. S. Weiss *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 1119-1122.
- [110] E. Delamarche, B. Michel, H. A. Biebuyck, C. Gerber *Adv. Mater.* **1996**, 8, 719-729.
- [111] A. M. Jackson, J. W. Myerson, F. Stellaci *Nat. Mater.* **2004**, 3, 330-336.

- [112] H. Poincare *J. Math. Pure Appl.* **1885**, 1, 167-244.
- [113] M. Eisenberg, R. Guy *Am. Math. Mon.* **1979**, 86, 571.
- [114] M. A. Hayat Colloidal Gold, *Principles, Methods and Applications*, Academic Press, New York **1989**.
- [115] J. P. Spatz, S. Mossmer, C. Hartmann, M. Moller, T. Herzog, M. Krieger, H. G. Boyen, P. Ziemann, B. Kabius *Langmuir* **2000**, 16, 407-415.
- [116] F. Groehn, B. J. Bauer, Y. A. Akpalu, C. L. Jackson, E. J. Amis *Macromolecules* **2000**, 33, 6042-6050.
- [117] O. Prucker, J. R  he *Langmuir* **1998**, 14, 6893-6898.
- [118] S. Nuss, H. Henrik, H. Wurm, M. L. Hallensleben *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2001**, 40, 4016-4018.
- [119] A. Kotal, T. K. Mandal, D. R. Walt *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2005**, 43, 3631-3642.
- [120] R. Jordan, N. West, A. Ulman, Y.-M. Chou, O. Nuyken *Macromolecules* **2001**, 34, 1606-1611.
- [121] R. Jordan, A. Ulman *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 243-247.
- [122] K. J. Watson, J. Zhu, S. T. Nguyen, C. A. Mirkin *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 462-463.
- [123] D. Holzinger, M. Liz, M. Luis, G. Kickelbick *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2006**, 6, 445-452.
- [124] M. W. Weimer, H. Chen, E. P. Giannelis, D. Y. Sogah *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1615-1616.
- [125] J. Pyun, K. Matyjaszewski, T. Kowalewski, D. Savin, G. Patterson, G. Kickelbick, N. Huesing *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9445-9446.
- [126] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. Tao, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 321-335.
- [127] J. Xia, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **1998**, 31, 5958-5959.
- [128] J. Queffelec, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **2000**, 33, 8629-8639.
- [129] C. Perruchot, M. A. Khan, A. Kamitsi, S. P. Armes, T. von Werne, T. E. Patten *Langmuir* **2001**, 17, 4479-4481.
- [130] W. Huang, S. Ganesan, M. L. Bruening, G. L. Baker *Polymer Preprints* **2000**, 41, 1301-1302.
- [131] R. R. Shah, D. Merreces, M. Husseman, I. Rees, N. Abbott, C. J. Hawker, J. L. Hedrick *Macromolecules* **2000**, 33, 597-605.

- [132] J. B. Schlenhoff, M. Li, H. Ly *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12528-12536.
- [133] Ham, G. E. *Vinyl Polymerization*, Marcel Dekker Inc, New York **1967**.
- [134] K. Nollen, V. Kaden, K. Hamann *Angew. Makromol. Chem.* **1969**, 6, 1-23.
- [135] R. Laible, K. Hamann *Advances in Colloid and Interface Science* **1980**, 13, 65-99.
- [136] T. Nakatsu, H. Kawasaki, S. Yamashita, S. Kohjiya *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, 93, 277-280.
- [137] J. S. Peanasky, R. L. McCarley *Langmuir* **1998**, 14, 113-123.
- [138] M. Wu, S. A. O'Neil, L. C. Brousseau, W. P. McConell, D. A. Shultz, R. J. Lindermann, D. L. Feldheim *Chem. Commun.* **2000**, 775-776.
- [139] J. Fan, J. J. Bozzola, Y. Gao *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, 254, 108-112.
- [140] J. B. Schlenhoff, J. R. Dharia, H. Xu, L.-Q Wen, M. Li *Macromolecules* **1995**, 28, 4290-4295.
- [141] T. Nakatsuka *J. Appl. Polym. Sci.* **1983**, 3549-3558.
- [142] D. Tomalia *Prog. Polym. Sci.* **2005**, 30, 294-324.
- [143] D. A. Tomalia, H. Backer, J. R. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith *Macromolecules* **1986**, 19, 2466-2468.
- [144] P. J. Flory *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 3083-3090.
- [145] H. W. Melville *Proc. Roy. Soc. Edinburgh* **1944**, Volume Date 1943-1944, 62A, 1-9.
- [146] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle *Synthesis* **1978**, 155-158.
- [147] D. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith *Polymer Journal* **1985**, 17, 117-132.
- [148] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638-7647.
- [149] I. In, S. Y. Kim *Macromolecules* **2005**, 38, 9399-9401.
- [150] R. Klopsch, P. Franke, A. D. Schlüter *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1330-1334.
- [151] H.-F. T. K.-K. Mong, M. F. Nongrum, C.-W. Wan *Tetrahedron* **1998**, 54, 8543-8660.
- [152] P. K. Murer, J.-M. Lapiere, G. Greiveldinger, D. Seebach *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 1648-1681.
- [153] D. A. Tomalia, A. Naylor, W. A. Goddard III *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 138-175.
- [154] H. Frey, K. Lorent, C. Lach *Chemie in unserer Zeit* **1996**, 75-85.
- [155] P.-G. de Gennes, H. Hervet *J. Phys. Lett. Fr.* **1983**, 44, L351-L361

- [156] G. P. Perez, R. M. Crooks *The Electrochemical Society Interface* **2001**, 34-38.
- [157] M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1559-1562.
- [158] M. Zhao, R. M. Crooks *Angew. Chem.* **1999**, 111, 375-377.
- [159] U. Hermann, T. Jonischkeit, J. Bargon, U. Hahn, Q.-Y. Li, C. A. Schalley, E. Vogel, F. Vögtle *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, 372, 611-614.
- [160] M. Liu, J. M. J. Fréchet *Pharm. Sci. Technol. Today* **1999**, 2, 393-410.
- [161] S. L. Gilat, A. Adronnov, J. M. J. Fréchet *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1519-1524.
- [162] K. Müllen, U. Scherf (Hrsg.), *Organic–Light-Emitting Devices, Synthesis, Properties, and Applications*, Wiley-VCH, Chichester, Weinheim **2006**.
- [163] R. F. Barth, D. M. Adams, A. H. Soloway, F. Alam, M. V. Darby *Bioconjugate Chem.* **1994**, 5, 58-66.
- [164] B. Bruchmann, „Baummoleküle im Nanomaßstab: Dendrimere für neue Drucksysteme und Autolacke“, Pressemeldung der BASF AG Ludwigshafen vom 28/29.10 **2002**.
- [165] K. Esumi, A. Suzuki, N. Aihara, K. Usui, K. Torigoe *Langmuir* **1998**, 14, 3157-3159.
- [166] M. E. Garcia, L. A. Baker, R. M. Crooks *Anal. Chem.* **1999**, 71, 1, 256-258.
- [167] V. Chechik, R. M. Crooks *Langmuir* **1999**, 15, 6364-6369.
- [168] F. Gröhn, B. J. Bauer, Y. A. Akpalu, C. L. Jackson, E. J. Amis *Macromolecules* **2000**, 33, 6042-6050.
- [169] M. Zhao, R. M. Crooks *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 364-366.
- [170] M. Zhao, H. Tokuhisa, R. M. Crooks *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2596-2598.
- [171] R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L. K. Yeung *Accounts of Chem. Res.* **2001**, 181-190.
- [172] K. Esumi, T. Hosoya, A. Suzuki, K. Torigoe *Langmuir* **2000**, 16, 2978-2980.
- [173] S. Nakao, K. Torigoe, K. Kou-No *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12097-12100.
- [174] M. Kim, Y. Jeon, W. Jeon, H. Kim, S. Hong, C. Park, K. Kim *Chem. Commun.* **2001**, 667-668.
- [175] C. Love, I. Ashworth, C. Brennan, V. Chechik, D. Smith *J. Col. Int. Sci.* **2006**, 302, 178-186.
- [176] M. K. Kim, Y. M. Jeon, W. S. Jeon, H. J. Kim, S. G. Hong, C. G. Park, K. Kim *Chem. Commun.* **2001**, 667-668.
- [177] F. Vögtle, G. Richardt, N. Werner *Dendritische Moleküle*, Teubner Studienbücher Chemie, B. G. Teubner Verlag/ GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden **2007**, S. 293.

- [178] O. Nuyken, G. Rauschel, F. Siebzehnrübl *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1989**, 26, 313-331.
- [179] T. Yonezawa, K. Yasui, N. Kimizuka *Langmuir* **2001**, 17, 271-273.
- [180] S. Chen, R. W. Murray *Langmuir* **1999**, 682-689.
- [181] V. J. Gandubert, R. B. Lennox *Langmuir* **2005**, 21, 6532-6539.
- [182] H. Fadel, G. Hellmann, *Patent: Preparation of nanoscale titanium dioxide-dispersion*, Anmeldenummer DE200410029303 20040617.
- [183] C. C. Wang, J. Y. Ying *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3113-3120.
- [184] T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 252, 339-346.
- [185] T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 259, 43-52.
- [186] J. P. Hsu, A. Nacu *Langmuir* **2003**, 19, 4448-4454.
- [187] R. J. P. Corriu, G. Datosi, M. Martineau *J. Organomet. Chem.* **1978**, 150, 27-38.
- [188] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 Auflage, Walter de Gruyter, Berlin **1995**.
- [189] Fluka Laborchemikalienkatalog 2005/2006, Sigma-Aldrich GmbH, Buchs/Schweiz.
- [190] A. Battace, T. Zair, H. Doucet, M. Santelli *Synthesis* **2006**, 20, 3495-3505.
- [191] G. Cervantes, V. Moreno, E. Molins, C. Miravittles *Metal-Based Drugs* **1997**, 4, 317-325.
- [192] H. M. Meshram *Tetrahedron Letters* **1993**, 2521-2522.
- [193] C. Jaesung, Y. M. Nung *Synlett* **1995**, 1073-1074.
- [194] T. Sato, J. Otera, H. Nozaki *Tetrahedron Letters* **1990**, 31, 3591-3594.
- [195] C. G. Oversberger, A. Lebovits *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 4792-4797
- [196] A. K. Flatt, S. M. Dirk, J. C. Henderson, D. E. Shen, J. Su, M.A. Reed, J. M. Tour, *Tetrahedron* **2003**, 59, 8555-8570.
- [197] A. Blaszczyk, M. Elbling, M. Mayor, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 2722-2724.
- [198] A. K. Flatt, S. M. Dirk, J. C. Henderson, D. E. Shen, J. Su, M. A. Reed, J. M. Tour *Tetrahedron* **2003**, 59, 8555-8570.
- [199] N. Stuhr-Hansen, *Synthetic Communications* **2003**, 33, 641-646.
- [200] N. Stuhr-Hansen, J. B. Christensen, N. Harrit, T. Bjørnholm *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 1275-1282.

- [201] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen 2. aktualisierte Auflage*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg Berlin **2003**, Kapitel 5.
- [202] T. Sato, J. Otera, H. Nozaki *Tetrahedron Letters* **1990**, 31, 3595-3596.
- [203] J. M. Berge, S. M. Roberts *Synthesis* **1979**, 471-472.
- [204] D. P. Curran, C. T. Chang *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3140-3157.
- [205] J. E. Leibner, J. Jacobus *J. Org. Chem.* **1979**, 449-450.
- [206] D. C. Harrowven, I. L. Guy *Chem. Commun.* **2004**, 1968-1969.
- [207] Wako Pure Chemicals Deutschland GmbH, Düsseldorf, URL: <http://www.wako.de> (abgerufen am 1.11.2007).
- [208] C. A. Waters, A. J. Mills, K. A. Johnson, D. Schiffrin *Chem. Comm.* **2003**, 540-541.
- [209] S. P. Vernekar, N. D. Ghatge, P.P. Wadgaoknar *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1988**, 26, 953-958.
- [210] A. F. Cunningham, V. Desobry, K. Dietliker, R. Huesler, D. G. Leppard *Chimia* **1994**, 48, 423-426
- [211] J. Du, Y. Chen *Macromolecules* **2004**, 37, 6322-6328.
- [212] W. D. Emmons, W. C. Finch, M. A. Morgan *Eur. Pat. App.* **1994**, Application: EP 94-303434 19940513.
- [213] G. Ramakrishna, Q. Dai, J. Zou, Q. Huo, T. Goodson III *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1848-1849.
- [214] B. Tieke *Makromolekulare Chemie*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [215] E. Caretti, L. Dei, P. Baghoni, R. G. Weiss *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5121-5129
- [216] K. T. Leffek, P. Przemyslaw, T. Kohila *Can. J. Chem.* **1989**, 590-595.
- [217] M. G. Krakovjak, E. V. Anufrieva, N. S. Shelekhov, S. S. Skorokhodov *European Polymer Journal* **1974**, 10, 685-692.
- [218] M. Bullpitt, W. Kilching, D. Dodrell, W. Adcock *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 760-766.
- [219] Duan et al. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 3005-3009.
- [220] J. Du, Y. Chen *Macromolecules* **2004**, 37, 6322-6328.
- [221] V. S. K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1539-1555.
- [222] N. Yamazaki et al. *Polymer Preprints* **2005**, 46, 645-646.

- [223] K. L. Wooley, C. Hawkner, J. M. J Fréchet *Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1991**, 1059-1076.
- [224] H. Akashi, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi* **1972**, 30, 647-648.
- [225] A. Weissberg, A. Dahan, M. Portmoy *J. Comb. Chem.* **2001**, 3, 154-156.
- [226] K. Schwetlick (Hrsg) *Organikum*, 21. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 472.
- [227] Produkt wurde von der SF-Chem, Pratteln /Schweiz, bezogen.
- [228] K. Akaji, M. Yoshida, T. Tatsumi, T. Kimura, Y. Fujiwara, Y. Kiso *Chem. Commun.* **1990**, 288-290.
- [229] H. Wang, Z. Miao, L. Lai, X. Xu *Synth. Commun.* **2000**, 30, 727-735.
- 230 H. Yajima, N. Fujii, S. Funakoshi, T. Watanabe, E. Murayama, A. Otaka *Tetrahedron* **1988**, 44, 805-819.
- [231] M. Fujino, O. Nishimura *Chem. Commun.* **1976**, 998.
- [232] J. M. Quintela, C. Peinador *Tetrahedron* **1996**, 52, 10497-10506.
- [233] D. Brandenburg *Tetrahedron Letters* **1966**, 49, 6201-6207.
- [234] L. Testaferri, M. Tiecco, M. Tingoli, D. Chianelli, M. Montanucci *Tetrahedron* **1982**, 38, 3687-3692.
- [235] F. Maiolo, L. Testaferri, M. Tiecco, M. Tingoli *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 3070-3073.
- [236] M. Touaiba, M.-A. Desjardins, A. Provençal, D. Audet, C. Médard, Mario Morin, L. Breau *Synthesis* **2004**, 14, 2283-2288.
- [237] X. Sun, X. Jiang, S. Dong, E. Wang *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 24, 1024-1028.
- [238] G. Jiang, L. Wang, T. Chen, H. Yu, C. Chen *Materials Chemistry and Physics* **2006**, 98, 76-82.
- [239] D. Leff, P. Ohara, J. Heath, W. Gelbart *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 7036-7041.
- [240] *Nanosolutions GmbH*, persönliche Mitteilung.
- [241] M. E. Kuehne, T. C. Hall *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2741-2746.
- [242] Uni Mainz, URL: http://www.pharmazie.uni-mainz.de/AK-Stoe/Skript_PBIII.pdf (abgerufen am 10.07.2005).
- [243] M. Bullpitt, W. Kilching, D. Dodrell, W. Adcock *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 760-766.
- [244] K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato, M. Kumada *Bullet. Chem. Soc. of J.* **1976**, 49, 1958-1969.

[245] D. S. Seferos, D. A. Banach, N. A. Alcantar, J. N. Israelachvili, G. C. Bazan *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 1110-1019.

[246] K. Schwetlick (Hrsg), *Organikum* 20. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, Kapitel 7.

9 Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg im Januar 2005 begonnen und im Dezember 2007 abgeschlossen.

Prof. Dr. Andreas Greiner danke ich für das überaus interessante und begeisternde Promotionsthema, sowie seiner guten und kompetenten Betreuung, die mir viel Spielraum für eigene Ideen ließ. Prof. Dr. J. H. Wendorff danke ich herzlich für die Übernahme des Koreferates.

Bei der Arbeitsgruppe Greiner möchte ich mich für die freundliche Unterstützung in allen Dingen bedanken. Das Arbeitsklima war immer kollegial und insgesamt von großer Hilfsbereitschaft geprägt.

Besonderer Dank gebührt dabei Dr. Michael Bognitzki, dessen Schatz an Wissen und Erfahrung mir im Laboralltag eine große Hilfe war. Meiner ehemaligen Laborkollegin Iris S. Hamatscheck danke ich für viele interessante Gespräche und Diskussionen, durch die der Laboralltag nie zur Routine wurde. Bei Lisa Hamel bedanke ich mich für GPC- und IR-Messungen und bei Markus Schackmann für Hilfe bei allen Fragen bezüglich DSC und TGA. Max Siebert und Katharina Gries danke ich für zahlreiche Diskussionen und die Fortsetzung beziehungsweise Weiterführung meines Promotionsthemas.

Michael Hellwig danke ich für das gemeinsame Messen dutzender Proben im Transmissions-Elektronenmikroskop, Dr. Uwe Linne für die MALDI-TOF Messungen sowie Markus Rudisile für die Durchführung von Weitwinkel-Röntgenstreumessungen. Heiner Stange sei für die vielen Tipps und sein praktisches Geschick im EDV-Bereich gedankt.

Den Studierenden Alexander Southan, Anna-Katharina Bier, Boris Neuwald, Christian Brandl, Christine Brinkmann, Dimitri Sakow, Jens Cordes und Kai Bernitzki, die im Rahmen von Vertiefungsprojekten im Praktikum Makromolekulare Chemie Teilaspekte oder ergänzende Aspekte dieser Arbeit näher untersuchten, danke ich für ihre Unterstützung.

Sandra Noll (AK Hampp), Michael Bognitzki und Markus Meise, sowie Sven Horst danke ich für die gute Zusammenarbeit in der Betreuung des GC-MS Gerätes.

Ich bedanke mich bei allen Korrekturlesern dieser Arbeit aus der AK Greiner, die mich auf Fehler, Ungereimtheiten und Gedankensprünge aufmerksam machten.

Im administrativen Bereich danke ich unserer Sekretärin Edith Schmidt für die exzellente Zusammenarbeit im Bestellwesen, und die Erledigung aller organisatorischer Belange.

Ebenso sei in diesem Zusammenhang Marcel Thieme und Martina Gerlach gedankt.

Allen Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt, der Glasbläserei, der Elektronikwerkstatt sei für ihre zuverlässige und sorgfältige Arbeit und für die Berücksichtigung auch ausgefallener Wünsche gedankt.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, ohne deren Rückhalt und Verständnis mein Studium und meine Promotion nicht möglich gewesen wären.